



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY  
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ**

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

**SLEDOVÁNÍ STÁRNUTÍ NEMRZNOUCÍ  
TEPLONOSNÉ KAPALINY NOVÉ GENERACE**

MONITORING AGEING NON - FREEZING HEAT TRANSFER LIQUIDS NEW  
GENERATION

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Pavel Fousek**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. Josef Kotlík, CSc.**

**BRNO 2016**



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	<b>FCH-DIP0952/2015</b>	Akademický rok: <b>2015/2016</b>
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	<b>Bc. Pavel Fousek</b>	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)	
Vedoucí práce	<b>Ing. Josef Kotlík, CSc.</b>	
Konzultanti:	<b>Ing. František Mikšík</b>	

### Název diplomové práce:

Sledování stárnutí nemrznoucí teplotnosné kapaliny nové generace

### Zadání diplomové práce:

Vyhodnotit procesy stárnutí v nemrznoucích teplotnosných kapalinách používaných v reálných energetických systémech.

1. Provést na konkrétní provozní kapalině měření fyzikálně - chemických parametrů procesů stárnutí.
2. Provést deduktivní interpretaci naměřených výsledků
3. Navrhnout optimalizovanou recepturu teplotnosné kapaliny pro vakuově izolované kolektory s možností přechodu systému do stagnace.
4. Zhodnotit a diskutovat získané výsledky a porovnat je s již publikovanými daty.

### Termín odevzdání diplomové práce: 6.5.2016

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

-----  
Bc. Pavel Fousek  
Student(ka)

-----  
Ing. Josef Kotlík, CSc.  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zabývá zhodnocením změn vlastností používaného nemrznoucího teplotnosného média na bázi glykolů v reálném solárním termickém systému. Důraz je kladen na použití netoxických látek, kterými je propan-1,3-diol.

## **ABSTRACT**

This diploma thesis deals with the evaluation of changes in properties of an antifreeze heat transfer liquids based on glycols used in real solar thermal system. Emphasis is placed on the use of non-toxic substances, which include propane-1,3-diol.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Glykoly, nemrznoucí teplotnosné kapaliny, solární ohřevné systémy, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol

## **KEYWORDS**

Glycols, non-freezing heat transfer liquids, glycerol, solar heating systems, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol

FOUSEK, P. *Sledování stárnutí nemrznoucí teplotnosné kapaliny nové generace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 57 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Josef Kotlík, CSc.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
Podpis studenta

## PODĚKOVÁNÍ:

Tímto bych chtěl poděkovat Ing. Josefu Kotlíkovi, CSc. za cenné rady, připomínky a odborné vedení při zpracování mé diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Františku Mikšíkovi za ochotu, věcné připomínky a pomoc při řešení problémů spojených s měřením.

## **OBSAH:**

<b>1. ÚVOD .....</b>	<b>7</b>
<b>2. TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>8</b>
<b>2.1. Automobilový průmysl .....</b>	<b>8</b>
2.1.1. Historie nemrznoucích směsí .....	8
2.1.2. Funkce chlazení motoru .....	9
2.1.3. Charakteristika používaných nemrznoucích směsí v automobilovém průmyslu ..	10
2.1.4. Budoucnost nemrznoucích chladících kapalin.....	11
<b>2.2. Solární systémy.....</b>	<b>12</b>
2.2.1. Solární kolektory.....	13
2.2.2. Akumulační nádoba .....	15
2.2.3. Potrubí a izolace.....	16
2.2.4. Oběhová čerpadla.....	17
2.2.5. Ostatní komponenty solárních soustav .....	17
2.2.6. Proces stagnace .....	19
<b>2.3. Nemrznoucí teplotonosné kapaliny.....</b>	<b>20</b>
2.3.1. Voda.....	20
2.3.2. Alkoholy.....	21
2.3.3. Silikonové oleje.....	21
2.3.4. Iontové kapaliny.....	21
2.3.5. Glykoly.....	22
2.3.5.1. <i>Ethan-1,2-diol</i> .....	23
2.3.5.2. <i>Propan-1,2-diol</i> .....	25
2.3.5.3. <i>Propan-1,3-diol</i> .....	26
2.3.5. Propan-1,2,3-triol .....	26
<b>2.4. Degradace nemrznoucích teplotonosných kapalin .....</b>	<b>28</b>
<b>3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>31</b>
<b>3.1. Vymezení experimentů a specifikace vzorků .....</b>	<b>31</b>
3.1.1. Popis vzorků.....	31

<b>3.2. Použité přístroje a chemikálie.....</b>	<b>32</b>
3.2.1. Izolační nádoba .....	32
3.2.2. Automatický Ubbelohdeho viskozimetr .....	33
<b>3.3. Měření pH .....</b>	<b>35</b>
<b>3.4. Měření hustoty.....</b>	<b>35</b>
<b>3.5. Měření teploty tuhnutí.....</b>	<b>36</b>
<b>3.6. Měření viskozity .....</b>	<b>37</b>
 <b>4. VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE .....</b>	 <b>40</b>
4.1. Hodnoty pH.....	40
4.2. Hustota .....	41
4.3. Teplota tuhnutí.....	42
4.4. Viskozita.....	43
4.5. Návrh nové teplotnosné nemrznoucí kapaliny .....	44
 <b>5. ZÁVĚR .....</b>	 <b>46</b>
 <b>6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....</b>	 <b>47</b>
 <b>7. SEZNAM ZKRATEK.....</b>	 <b>53</b>
 <b>8. SEZNAM PŘÍLOH .....</b>	 <b>54</b>
 <b>9. PŘÍLOHY .....</b>	 <b>55</b>

## 1. ÚVOD

Sluneční energie patří mezi nevyčerpatelný zdroj energie, jehož využívání nemá žádné negativní účinky na životní prostředí. Množství solární energie, které se dá využít, je závislé na klimatických podmínkách jednotlivých částí zemského povrchu. Sluneční energii lze dobře využívat nejen v oblastech s dlouhým slunečním svitem, ale i s vyšší nadmořskou výškou.

Na území České republiky jsou poměrně dobré podmínky pro využití solární energie. Celková doba slunečního svitu (bez oblačnosti) se v našich podmínkách pohybuje v rozmezí 1400 - 1700 h/rok. V některých oblastech, jako například v nížinách na jižní Moravě, je udávaná doba slunečního svitu dokonce až 2000 h/rok. Na plochu jednoho čtverečního metru přitom dopadá ročně cca do 1100 kWh solární energie. Na základě těchto čísel je možné konstatovat, že při dobré účinnosti solárního systému lze z poměrně malé plochy (podstatně menší než je střecha rodinného domu) získat poměrně velký výkon.

Tepelné solární systémy zachycují sluneční záření a používají jej k ohřevu teplotnosné kapaliny, která předává získanou energii dalším médiím, například vodě. Takto ohřátá voda může být využita jako teplá užitková voda, nebo může být použita k topení uvnitř objektu. Rozvíjejí se i kombinace tepelného čerpadla a solárního kolektoru s jedinou nemrznoucí teplotnosnou kapalinou. Klasické solární kolektory používají nemrznoucí kapaliny na bázi glykolů. Zde se velice často preferuje, kvůli možnému smísení s tekutinou, které se teplo předává, směs na bázi netoxického propylenglykolu

Tepelné solární kolektory jsou také jedny z mála zařízení, ve kterých může nemrznoucí kapalina stárnout a degradovat. Zatímco u chlazení motorů a teplosměnných systémů budov dochází primárně k vyčerpání inhibiční ochrany média, u solárních systémů jsou při tepelné námaze nad 200 °C reálné oxidace propylenglykolu na látky kyselé povahy, stejně jako na různé cyklické sloučeniny v případě přítomnosti kyslíku v systému. Vedle teplotnosné kapaliny však tepelnou zátěž musí vydržet i přítomné inhibitory koroze, jelikož velice často mohou projít i fází přechodu do plynného stavu a zpět. A to třeba několikrát denně.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1. Automobilový průmysl

#### 2.1.1. Historie nemrznoucích směsí

Již od počátku automobilismu existovaly vedle vzduchem chlazených motorů také motory chlazené vodou. Voda má skvělé tepelné vlastnosti, což ji předurčuje k použití jako chladicí kapaliny motorů. Nevýhodou je však její vysoký bod tuhnutí a to především v oblastech, kde venkovní teplota klesá pod 0 °C. Když voda zamrzá, podléhá tzv. negativní termální expanzi, což znamená, že led, který vznikne má větší objem než byl původní objem vody, ze které vznikl. Když vezmeme v úvahu těsné prostory uvnitř motoru, které vyplňuje voda jako chladicí médium, lehce si představíme, jaká nenávratná poškození může zmrzlá voda způsobit. [1] Se stoupajícím rozvojem motorismu bylo ve 30. letech 20. století zjištěno, že pro bezporuchový provoz automobilů v zimním období, je nutno do chladicího zařízení dodávat mrazuvzdorné přípravky. Na jaře byla chladicí kapalina vypuštěna a nahrazena čistou vodou. [2]

První použitou mrazuvzdornou přísadou byl methanol, který má nižší bod tuhnutí než voda. Alkoholy obecně a methanol zejména má vynikající mrazuvzdorné vlastnosti, kterých se využívá dodnes v nemrznoucích směsích do ostřikovačů skel automobilů. Brzy se však ukázalo, že při použití jako nemrznoucí přísady má methanol spoustu nevyhovujících vlastností. V první řadě má tendenci způsobovat korozi, pokud se dostane do kontaktu s kovem uvnitř chladicího systému. [3] Další nevýhodou bylo, že se methanol při běžném používání vypařoval, jelikož první chladicí systémy automobilů byly otevřené a nebyly pod tlakem. Pokud nebyl methanol pravidelně doplňován, mohlo dojít k přehřátí motoru, nebo k zamrznutí chladicí kapaliny. [1]

Po methanolu začal být používán jako nemrznoucí přísada ethylenglykol. V té době byl na trhu označován jako „permanentí“ přísada do chladicích systémů a to díky tomu, že se neodpařoval jako methanol. Na konci druhé světové války, během které byl ethylenglykol ve směsi s vodou široce používán k chlazení vojenských vozidel, se stal na dlouhou dobu dominantním typem nemrznoucí přísady do chladicích systémů automobilů. Spojení ethylenglykolu a přetlakového chladicího systému bylo tak efektivní, že veškeré aplikace vzduchem chlazených motorů v automobilovém průmyslu byly tímto spojením vytlačeny. [3]

Po roce 1960 se kvůli zvýšené ochraně proti korozi začala nechávat nemrznoucí směs v chladicím systému celoročně. Tenkrát byla výrobci automobilů předepsána výměnná lhůta jeden rok, později pak dva roky. Tehdejší vývoj vrcholil v Evropě, kde vedle již dlouho používaných inhibitorů koroze (benzol, borax, dusitan) byly nasazovány také dusičnany a silikáty. [2]

Uprostřed 70. let došlo ke zvýšenému nasazení slitin hliníku v konstrukcích motorů a chladičů, aby byla snížena váha a tím i spotřeba automobilů. Brzy bylo zjištěno, že tyto hliníkové slitiny jsou relativně měkké a jsou snadno napadány korozí a potřebují proto zvýšenou ochranu.



V následujících letech byla proto na základě požadavků a specifikací automobilového průmyslu ochrana hliníku a ostatních kovů nadále vylepšována. [2]

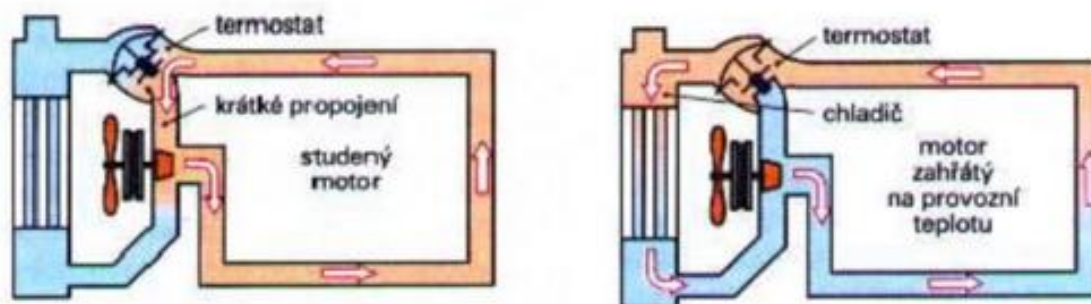
V nedávné historii bylo na poli nemrznoucích směsí provedeno mnoho výzkumů. V poslední době začíná být používán téměř netoxický propylenglykol oproti toxickému ethylenglykolu a některé nemrznoucí směsi nově obsahují organické inhibitory koroze technologie OAT. [3]

### 2.1.2. Funkce chlazení motoru

Chlazení motoru spočívá v odvádění přebytečného tepla z těch částí motoru, které jsou při spalování paliva nadměrně zahřívány. Je to nutné proto, aby byla udržována nejvhodnější a také nejvyšší teplota, která těmto částem motoru a mazacímu oleji nejlépe vyhovuje.

Nejvhodnější pracovní teplota motoru odpovídá obvykle 80 až 95 °C teploty chladicí kapaliny (90 až 115 °C teploty mazacího oleje). U nejnovějších motorů osobních automobilů může být teplota zvýšena až na 110 °C (olej 125 °C) za účelem snížení tepelných ztrát chlazením. [4]

Teplo odváděné chlazením je ztrátové, ale musí být odvedeno, aby vlivem vysoké teploty a různé tepelné roztažnosti materiálu nedošlo například k zadření pístu ve válci. Dalším důvodem je, aby se vlivem vysoké teploty nadměrně nesnížila viskozita a tím i mazací schopnost motorového oleje. Chlazením se ztrácí z celkového množství tepelné energie přivedené v palivu asi 20 až 25 % u vznětových motorů a 25 až 30 % u zážehových motorů. [4]



Obr. 1: Schéma kapalinové chladicí soustavy. [4]

Rozdíl mezi chladicí kapalinou (nemrznoucí směsí) použité u vznětového motoru a té která se používá u zážehového motoru je takový, že nemrznoucí směs pro vznětové motory obsahuje speciální přísadu, která chrání proti erozi na stěnách válce vlivem kavitace. Ke kavitaci dochází, když se bubliny vysokotlaké páry, které se tvoří v chladicím systému, přiblíží ke stěně válce a poté implodují. Tím stěnu válce u vznětového motoru naruší. Zážehové motory jsou obvykle v provozu pod menším zatížením, pracují s mnohem nižšími tlaky, a proto nevyžadují ochranu proti kavitaci. [5]

Nemrznoucí směs pro vznětové motory obsahuje doplňkové přísady do chladicí kapaliny. Tyto přísady zabraňují kavitaci tím, že tvoří ochrannou bariéru mezi stěnou válce a bublinami páry. Eroze pak ovlivňuje vytvořený povlak namísto stěny válce. [5]

### 2.1.3. Charakteristika používaných nemrznoucích směsí v automobilovém průmyslu

Nemrznoucí směs do chladících systémů automobilů je kombinací chemických látek:

**A.** Glykoly

**B.** Ostatní chemické látky (inhibitory koroze, antioxidanty, barviva...)

**ad A.** Glykoly obecně zabraňují vodě v chladících systémech jejímu zamrznutí. Bod tuhnutí je závislý na objemových procentech vody v glykolu.

Používané glykoly:

ethylenglykol – nejpoužívanější základní surovina

propylenglykol – ekologická, zdraví neškodná základní surovina, dražší než ethylenglykol

**ad B.** Ostatní chemické látky – jedná se především o inhibitory koroze a antioxidanty, které zabraňují korodování kovů a slitin hliníku. Použití a vhodný výběr inhibitorů koroze je velmi důležitý pro další vlastnosti směsí. [2]

Na trhu jsou dostupné nemrznoucí kapaliny označované jako koncentrát nebo také koncentrovaná náplň chladících systémů. Tyto je nutné v požadovaném poměru ředit destilovanou vodou a to v závislosti na klimatických podmínkách.

Kromě těchto kapalin jsou k dostání chladící kapaliny již zředěné destilovanou vodou, které zajišťují zákazníkovi jistý komfort. Mrazuvzdornost těchto kapalin je uvedena na obalu a většinou jsou tyto kapaliny zředěny pro teploty od  $-25^{\circ}\text{C}$  do  $-30^{\circ}\text{C}$  nebo do  $-40^{\circ}\text{C}$ . Koncentrace mrazuvzdorné složky v chladící kapalině musí být minimálně 40 %. Pokud je z klimatických důvodů požadována vyšší odolnost proti mrazu, lze podíl mrazuvzdorné složky zvýšit, ale pouze do 60 % (odolnost proti mrazu do  $-40^{\circ}\text{C}$ ). Dalším zvyšováním tohoto podílu se již odolnost proti mrazu a chladící účinek paradoxně snižuje. [6]

Při výběru nemrznoucí směsi by se mělo dbát na to, aby směs neměla pouze odolnost proti zamrznutí, ale musí mít také antikorozi účinky a nesmí narušovat gumové ani hliníkové, či ocelové součásti chladícího systému.

Správně zvolená a dobře naředěná nemrznoucí kapalina jako náplň chladících systémů zabraňuje tvorbě úsad, zajišťuje antikorozi ochranu, zabraňuje přehřívání motoru v letních podmínkách a samozřejmě zamrznutí v zimním období. Aby byla zajištěna funkčnost za jakýchkoliv provozních podmínek, měla by kapalina splňovat určité požadavky. Všechny tyto požadavky jsou shrnuty v mezinárodních normách, které rozdělují chladící kapaliny do jednotlivých skupin podle požadavků. Mezi základní normy a standardy, které se zabývají požadavky na chladící kapaliny, patří norma VW TL 774. Chladícími kapalinami a požadavky na jejich parametry se také zabývá norma SAE J 1034, dále pak ASTM D 3306 a další. [6]

Tab.1: Charakteristika chladících kapalin podle normy VW TL 774 [7]

Označení chladící kapaliny	Zbarvení	Základní nemrznoucí složka	Obvyklé složení inhibitorů	Nedovolené složky	Výměnná lhůta
Typ B, -	Není předepsáno, obvykle bezbarvé	Ethan-1,2-diol	Soli anorganických kyselin	Fosfáty, aminy	2-3 roky
Typ C, G11	Modrozelená	Ethan-1,2-diol	Soli organických kyselin + silikáty	Dusitany, fosfáty, aminy	2-3 roky
Typ D, G12	Červená	Ethan-1,2-diol	Soli organických kyselin, triazoly	Dusitany, fosfáty, silikáty, aminy, borax	5 let
Typ F, G12+	Fialová/Růžová	Ethan-1,2-diol	Soli organických kyselin, triazoly	Dusitany, fosfáty, silikáty, aminy, borax	5 let
Typ G, G12++	Fialová/Růžová	Ethan-1,2-diol	Soli organických kyselin, triazoly + silikáty	Dusitany, fosfáty, aminy, borax	5 let nebo 250 000 km
Typ J, G13	Fialová/Růžová	Ethan-1,2-diol	Soli organických kyselin, triazoly + silikáty	Dusitany, fosfáty, aminy, borax	5 let/ bez omezení

#### 2.1.4. Budoucnost nemrznoucích chladících kapalin

V současné době je většina nemrznoucích chladících kapalin na světovém trhu vyrobena na bázi ethylenglykolu. Avšak již existují chladící kapaliny vyrobené na jiné bázi. Příkladem může být nemrznoucí chladící kapalina na bázi propylenglykolu. Na trhu je však zanedbatelné procento takovýchto produktů. Propylenglykol je sice méně toxický než ethylenglykol a také mnohem šetrnější k životnímu prostředí, avšak tyto výhody jsou vykompenzovány vyšší cenou těchto produktů. Dokonce i s přínosy pro životní prostředí je propylenglykol stále vyráběn z neobnovitelných zdrojů. Nedávný vývoj poskytl možnosti výroby propylenglykolu z obnovitelných zdrojů jako je například bionafta nebo kukuřice. [8]

Recyklovaný ethylenglykol (prostřednictvím procesů jako je destilace, iontová výměna a reverzní osmóza) je považován za ekologicky přijatelný zdroj ethylenglykolu a jako takový se stává pomalu rostoucí částí na trhu chladících kapalin. Nejvhodnějším zdrojem pro recyklaci ethylenglykolu je použitá chladící kapalina na bázi ethylenglykolu. [8]

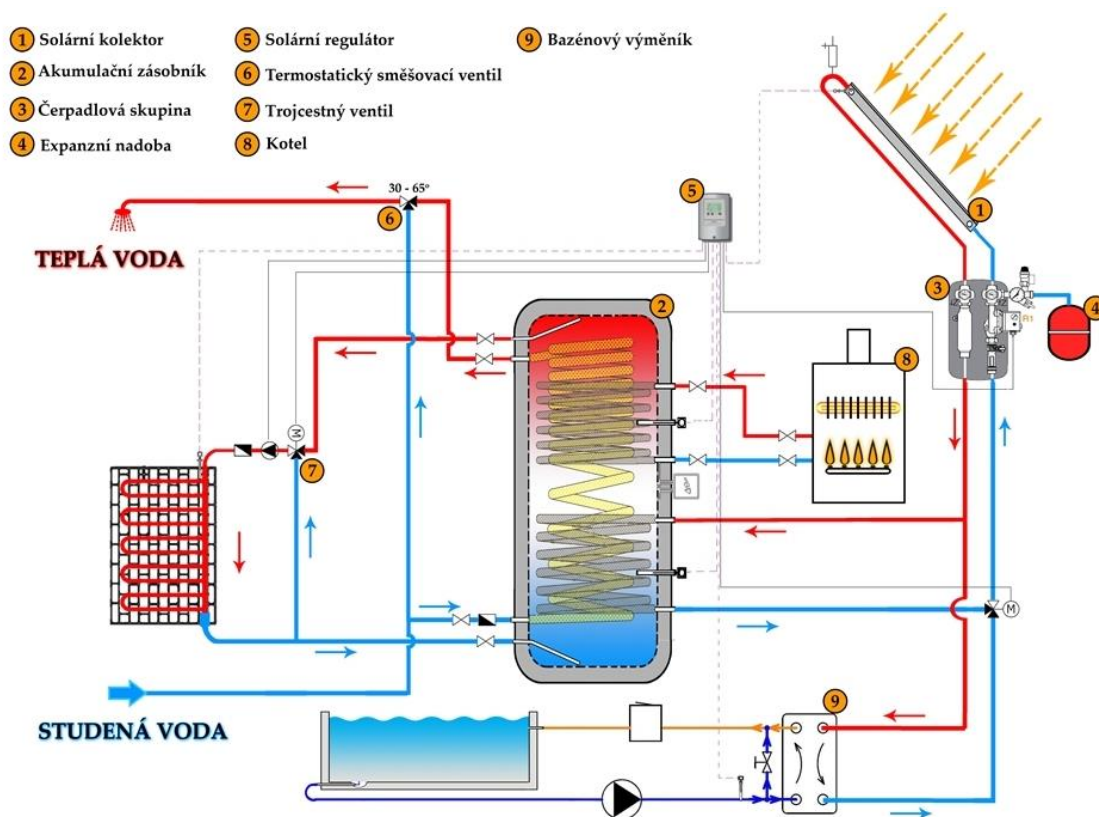
Zcela nedávno stoupl zájem o propan-1,3-diol (PDO) jako nemrznoucí chladící kapalinu. PDO je izomerem propylenglykolu a má také podobnou cenu. Díky tomu, že může být vyroben z přírodních produktů, může být zajímavý vzhledem k ochraně životního prostředí. Jako nemrznoucí chladící kapalina prokazuje zvýšenou tepelnou stabilitu, je méně korozivní a téměř netoxický. Splňuje tak všechny důležité aspekty pro dnešní moderní automobily a nákladní vozidla. [8]

## 2.2. Solární systémy

Solární systémy, které využívají jako hlavní zdroj energie sluneční záření, jsou v současné době velmi efektivním a ekonomickým zařízením. Na dobu dalších minimálně 5 miliard let můžeme hovořit o slunci jako o nevyčerpatelném zdroji energie. Využíváním sluneční energie snižujeme nejen obsah škodlivých emisí vznikajících při spalování fosilních paliv, ale snížíme i spotřebu těchto neobnovitelných zdrojů energie. Díky stálému růstu cen současných energií může investice do solárního systému přinést čím dál větší úspory. [9]

Zachycením slunečních paprsků na absorpční ploše solárního kolektoru se přeměňuje sluneční energie na energii tepelnou (přibližně 90 % slunečního záření předává energii do absorberu). Z absorpční plochy je teplo odváděno přes teplotonosnou kapalinu do sběrných trubek vedoucích do výměníku tepla, ve kterém dochází k akumulaci vytvořené tepelné energie. Z důvodu pravidelného střídání ročních období a rozdílné doby slunečního svitu v jednotlivých dnech je tuto tepelnou energii nutné efektivně kumulovat a využívat tak její možnosti i v době „nepříznivých podmínek“. Proto je velmi důležité celý solární systém správně nadimenzovat v závislosti na očekávané spotřebě (TUV, vytápění, ohřev bazénu).

Tento fakt se neodráží jen v pouhém počtu solárních kolektorů, ale i v jejich umístění a natočení, velikosti zásobníku, izolaci potrubí, kvalitní regulaci a vhodných regulačních prvcích. Klimatické pásmo ČR nestačí na úplné pokrytí energie potřebné na celkový roční ohřev TUV, a proto je vhodné solární systém kombinovat s jiným výrobníkem tepla (plynový kotel apod.). [9]



Obr. 2: Schéma solární soustavy. [10]

### 2.2.1. Solární kolektory

Termické kolektory a panely slouží k zachycení a transformaci tepelné energie ze Slunce. Běžně se používají k ohřevu vody v bazénech, k přípravě teplé užitkové vody a k vytápění. Další možná využití jsou k výrobě páry či procesního tepla (výroba technologického tepla). [11]

Základním stavebním prvkem slunečního kolektoru je absorbér, což je např. plochá deska s neodrazivým povrchem a trubicemi pro odvod teplonosného média. Uložení absorbérů pod skleněnou desku vznikne sluneční kolektor, který využívá tzv. skleníkového efektu. Z hlediska teplonosného média dělíme kolektory na kapalinové a vzduchové, resp. kombinované. Sluneční absorbéry přeměňují zachycené sluneční záření na tepelnou energii (dlouhovlnné záření). Ta je pomocí teplonosného média (kapalina, vzduch) odváděna do místa okamžité spotřeby nebo do akumulčního zásobníku. [12]

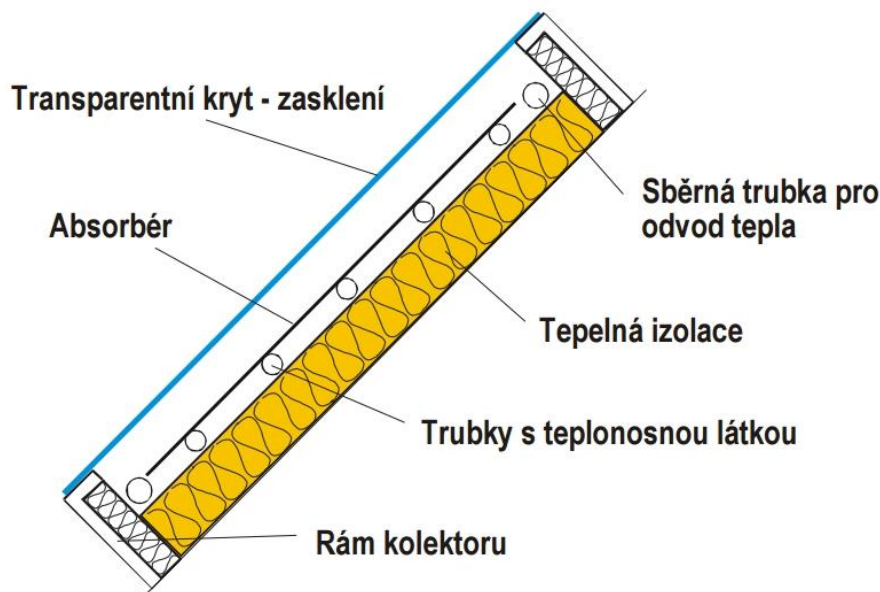
V současné době se u nás i ve světě vyrábí několik typů kapalinových kolektorů slunečního záření. Během jejich vývoje došlo k celkovému sjednocení koncepce a jednotlivé typy se dnes liší jen v konstrukčních detailech a použitých materiálech. V České republice na trhu převládají kolektory kapalinové, které lze rozdělit následovně: [13]

- Ploché kolektory bez transparentního krytu
- Ploché zasklené
- Vakuové ploché
- Vakuové trubicové

Plochý kolektor bez transparentního krytu (převážně plastový absorbér) je určen do nízkoteplotních soustav na sezónní využití sluneční energie, kdy není příliš velký rozdíl mezi teplotou ohřívané kapaliny a okolním vzduchem. Jedná se především o systémy jednookruhové, kdy kolektorem protéká přímo ohřívána voda. Výhodou je především jednoduchost a nižší pořizovací náklady. Využití je nejčastější při ohřevu bazénové vody v otevřených bazénech a při maloobjemovém ohřevu TUV např. v zahrádkářských koloniích.

Ploché kolektory pro celoroční použití v současnosti představují nejrozšířenější typ instalovaných kolektorů. Jejich pořizovací náklady jsou oproti vakuovým kolektorům zhruba poloviční až třetinové. Nevýhodou oproti vakuovým kolektorům jsou větší tepelné ztráty konvekcí a nebezpečí kondenzace vodní páry uvnitř kolektoru, která v konečném důsledku snižuje účinnost celého systému. [13] Kvalitní kolektory mají absorbér opatřený spektrálně selektivní vrstvou (speciální černá barva nebo galvanické pokovení), mají vyšší účinnost a dokáží zpracovat i difúzní sluneční záření. Většina současných kolektorů používá měděný plech s pokovením TiNOx. Rovněž zasklení je ze speciálního skla, které má nízkou pohltivost slunečního záření a zvýšenou mechanickou pevnost. [12]

Tento typ kolektoru je nejběžněji používán na ohřev teplé vody, celoroční ohřev bazénové vody nebo na přitápění (u nízkoteplotních otopných soustav). [13]



Obr. 3: Schéma plochého solárního kolektoru. [14]

Ploché vakuové (podtlakové) kolektory v sobě spojují výhody trubkových vakuových kolektorů (nízké tepelné ztráty konvekcí do okolí) a plochých zasklených kolektorů se selektivní vrstvou (nižší pořizovací náklady při zachování vysoké účinnosti, vyšší optická účinnost). Jedná se o technický i cenový kompromis mezi vakuovými a plochými kolektory, který je v blízké budoucnosti předurčen k masovému využití. Jejich nespornou výhodou je možnost kdykoliv obnovit vakuum uvnitř kolektorů připojením na vývěvu přes přírubovou spojku uprostřed kolektoru. Použití těchto kolektorů je obdobné jako u předcházejícího typu.

Vakuové trubicové kolektory vynikají vysokou účinností a to především v zimním období. Je to dáno podtlakem uvnitř trubice, čímž jsou téměř eliminovány tepelné ztráty způsobené konvekcí. Výhodou přímo protékaných trubicových kolektorů je variabilita jejich umístění, nevýhodou je však špatné vyprazdňování při případné stagnaci. Mohou být umístěny i ve vodorovné poloze, přičemž u jednostěnných s plochým absorbérem se natočením trubic s absorbérem docílí optimální orientace vůči dopadajícím paprskům slunečního záření. Vakuové trubicové kolektory by měly být instalovány s určitým sklonem (alespoň 25°), aby byla zajištěna jejich funkčnost. Vakuové trubicové kolektory jsou vhodné pouze pro vysokoteplotní využití (nad 80 °C) nebo do extrémních klimatických podmínek, například na horských chatách, kde však mohou nastat problémy s odtáváním sněhu z kolektorů. Energetický zisk je tak podstatně snížen a výsledným efektem je nižší získaná energie než z plochých selektivních kolektorů. [13]





*Obr .4: Vakuové trubkové solární kolektory. [14]*

### **2.2.2. Akumulační nádoba**

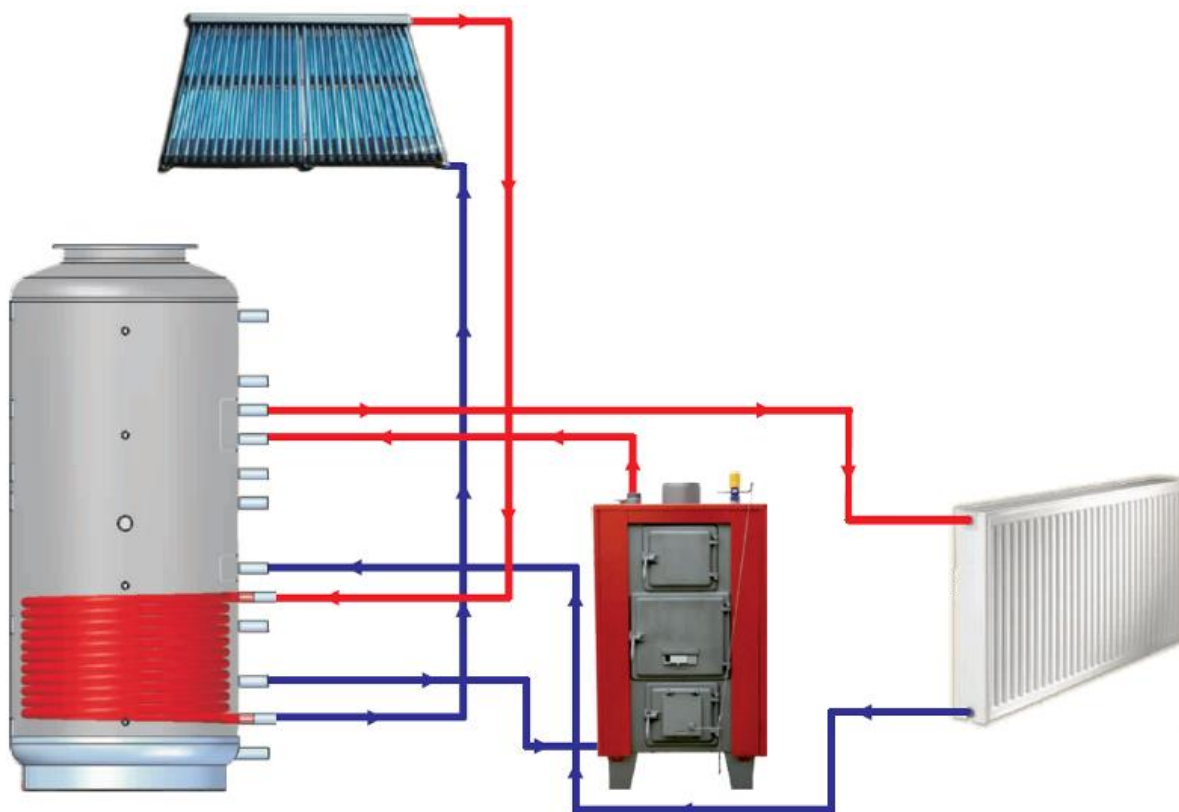
Vzhledem k tomu, že energetické zisky ze slunečního záření a tím i zisky solárních soustav nejsou stálé a jsou nepravidelné jak v průběhu dne, tak v průběhu roku, jsou akumulční zásobníky nedílnou součástí solární soustavy. [13]

Solární zisk (výtěžek) je ve svém důsledku závislý nejen na účinnosti kolektorů, způsobu oběhu média, ale především na kvalitních tepelných zásobnících. Záleží zde jak na zásobnících, tak na teplotních úrovních. Buď se jedná o nízkoteplotní (40 – 60 °C) nebo vysokoteplotní (60 – 90 °C) systém.

U vysokoteplotních zásobníků je nutno dodržet stratifikaci neboli teplotní rozvrstvení a to pak důsledně udržovat. Za tím účelem byly vyvinuty speciální zásobníky s vestavbami, které zavádějí vodu z kolektorů do odpovídající výškové úrovně podle teploty tak, aby např. voda s teplotou 60 °C byla vypouštěna do úrovně, kde je opět 60 °C. Jiný systém pak má solární výměník na dně zásobníku a ohřátou vodu pak vestavbami vede do vyšších teplotních úrovní. Pro dobrou tepelnou účinnost solárního systému jsou tyto zásobníky nutností, neboť mohou zvýšit výtěžnost solárního zisku o 15 – 20 % za rok.

Nízkoteplotní systémy nejsou citlivé na stratifikaci, a proto vestavby nejsou nutné. Rozdíl teplot mezi spodní a horní částí zásobníku je nízký, a proto postačí odebírání chladnější vody do kolektorů ze spodní části objemu a přívod zahřáté vody z kolektorů pak do horní části. Tím se zjednodušuje řešení a současně snižuje cena, zvláště když jde o beztlakové systémy. Jedná se zde hlavně o High-Flow systémy, tzn. s vysokým průtokem média. [15]

Do akumulční nádrže lze připojit i další zdroj tepla, např. kotel na biomasu. Tento zdroj se připojuje v horní části, aby dolní část zásobníku zůstala dost chladná pro ohřev sluncem. [12]



*Obr. 5: Akumulační nádrž s ocelovým výměníkem pro zapojení solárních kolektorů a s nerezovým výměníkem pro ohřev TUV. [16]*

### 2.2.3. Potrubí a izolace

Základním požadavkem na potrubí kolektorového okruhu je především jeho funkčnost a životnost. Návrh materiálu potrubních rozvodů solárních kapalinových soustav musí odpovídat druhu a použití soustavy. U maloplošných solárních soustav jsou pro propojení kolektoru a zásobníku nejpoužívanější pružné vlnovcové trubky z nerezové oceli s převlečnými maticemi. Vlnovcové potrubí je vhodné z hlediska usnadnění montáže kolen a ohybů, které lze jednoduše vytvarovat. [17]

Používaným materiálem jsou i měděné trubky, které umožňují rychlou montáž (pájení, lisování, svěrné spojení). Výhodou je použití stejného materiálu jako u trubkových registrů kolektorů a omezení rizika elektrochemické koroze. Nevýhodou je vysoká cena mědi.

Použití ocelových trubek pro kolektorový okruh je principiálně možné, nicméně montáž je velmi pracná a zdlouhavá. Ocelové trubky se používají především u solárních soustav, kde měděné potrubí ve velkých světlostech nad 35 mm je velmi drahé. Nevhodné jsou pozinkované trubky, protože vrstva zinku chemicky reaguje s propylenglykolem a způsobuje korozi. [18]



Stranou od tradičních instalačních trubek jsou k dispozici kompaktní potrubní systémy sdružující přívodní a zpětné potrubí (měď, nerez), tepelnou izolaci a elektrické vedení mezi regulátorem a čidlem teploty v kolektoru. [17]

Pro izolaci potrubí platí stejné požadavky jako pro izolaci jakéhokoliv teplovodního potrubí až na to, že izolační materiál ve vnějších prostorech musí být v nenavlhavé úpravě a stálý vůči působení UV záření. Zároveň je třeba dbát na to, že při výpadku oběhového čerpadla teplota na přípojných místech sběrných trubek kolektoru může dosáhnout 160 až 180 °C. Proto na této části primárního okruhu, včetně částí potrubí mezi kolektorovým polem a výměníkem tepla nedoporučujeme používat izolaci na bázi plastů, ale na bázi minerálních látek požadovaných vlastností. [19]

#### 2.2.4. Oběhová čerpadla

V převážné většině solárních soustav navrhovaných v České republice se využívá nuceného oběhu teplotnosné kapaliny pro přenos energie (tepelného zisku) ze solárního kolektoru do místa spotřeby (zásobníku tepla), který zajišťují oběhová čerpadla. Při návrhu solárních soustav je nutné si uvědomit, že čerpací práce oběhových čerpadel, potřebná pro pohon soustav během roku je „hrazena“ elektrickou energií. To ve svém důsledku může snižovat nejen ekonomické parametry využití sluneční energie (ekonomickou návratnost), ale také čisté energetické zisky z hlediska využití primární energie. [20]

V solárních soustavách se používají nejčastěji mokroběžná odstředivá oběhová čerpadla s přepínáním otáček, která jsou vyráběna v provedení vhodném pro použití s nemrznoucí směsí a při zvýšených teplotách. Při výběru oběhového čerpadla by měl pracovní bod solární soustavy ležet v oblasti maximální účinnosti čerpadla. Na trhu jsou k dispozici oběhová čerpadla s přizpůsobenou charakteristikou, která dosahují vysoké účinnosti v typické provozní oblasti solárních soustav (nízký průtok, vysoká tlaková ztráta). Stále více se uplatňují energeticky úsporná oběhová čerpadla s rotory z trvalých magnetů. [18]

#### 2.2.5. Ostatní komponenty solárních soustav

**Elektronický regulátor** je důležitým prvkem solárních soustav, neboť řídí jejich automatický a bezobslužný provoz. Jeho hlavním úkolem je mimo jiné sepnout oběhové čerpadlo v případě, kdy je na kolektorech vyšší teplota než ve spotřebiči (převážně v zásobníku TUV). U většiny moderních regulátorů se dá rozdíl teplot, při kterém čerpadlo spíná, plynule nastavit. [13]

Pro solární soustavy se používají buď sériově vyráběné elektronické regulátory, které integrují řadu funkcí a umožňují volit různá zapojení, nebo na míru programované regulátory, vybavené navíc kompletním systémem měření, sběru a vyhodnocení údajů o solární soustavě s výstupem na webové rozhraní pro potřeby ovládání a monitoringu. Regulátor solární soustavy pro bytový dům má za úkol především optimálně řídit nabíjení a vybíjení solárních zásobníků.

To předpokládá vhodné algoritmy řízení solární soustavy, správně nastavené regulační parametry (teplotní hystereze, zpoždění rozběhu čerpadel) a dále přesná, trvanlivá a správně umístěná čidla (průtok, teploty). Správná instalace teplotních čidel (vhodné umístění, dostatečné zaizolování), která řídí hlavní funkci solární soustavy - sepnutí a vypnutí, je zcela zásadní pro správnou funkci a dosažení projektovaných provozních parametrů. [18]

Vyrovnění tlaku vlivem značného kolísání teploty zajišťuje **expanzní nádoba**, jejíž konstrukce a umístění musí odpovídat předpokládané maximální teplotě, objemu a tepelné roztažnosti teplotnosné kapaliny. Jako ochrana proti extrémnímu zvýšení tlaku při výpadku elektriny se instaluje **pojistný ventil**. [12]

**Zpětná klapka** je do primárního okruhu montována v případě, kdy je akumulární nádoba níže než kolektorové pole (což je u převážné většiny systémů). Jejím úkolem je zabránit zpětné cirkulaci teplotnosné kapaliny, aby nedocházelo k ochlazování ohřáté vody z akumulární nádoby přes kolektory v nočních hodinách. Zpětné klapky se také instalují do jednotlivých okruhů, pokud místo regulace trojcestným ventilem zvolíme regulaci čerpadly. V každém okruhu je jedno oběhové čerpadlo a jedna zpětná klapka, aby nedocházelo ke vzájemnému přetlačování okruhů. Systém je regulován zapínáním jednotlivých čerpadel. [13]

Dalšími zařízeními, která funkci solárního systému nějakým způsobem zlepšují, ale solární systém by mohl v principu pracovat i bez nich, jsou:

**Filtr mechanických nečistot** zachytává piliny a jiné mechanické nečistoty, které se v systému mohou objevit hlavně v průběhu montáže.

**Tlakoměr** je důležitý při spouštění systému a pro jeho kontrolu v průběhu provozu. Postačuje tlakoměr s průměrem 63 mm, rozsah volíme podle maximálního přetlaku v systému.

**Teploměr** je nejvhodnější bimetalový se stopkou s rozsahem do 150 °C. Montuje se do potrubí přívodní větve od kolektoru pomocí k tomu určeného pouzdra. Jestliže má regulátor zobrazení teploty na display, bimetalové teploměry nejsou nutné.

**Průtokoměr** je výhodný pro pohodlné a rychlé nastavení optimálních provozních parametrů solárního systému.

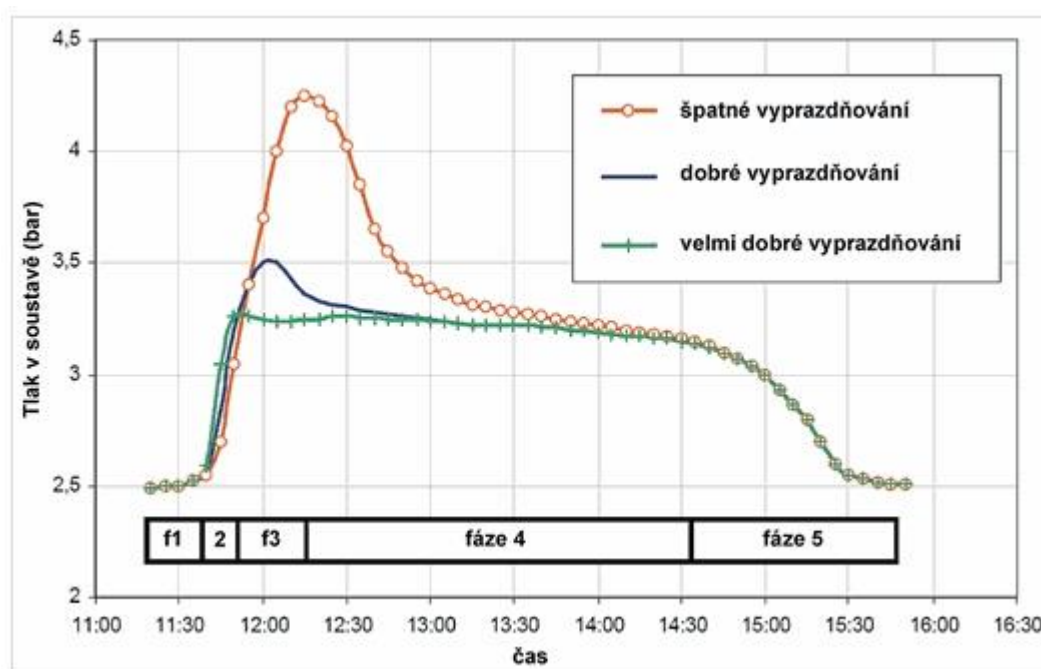
Čerpadlo, teploměry, manometr, pojistný ventil, zpětná klapka, napouštěcí a vypouštěcí ventil a uzavírací armatury jsou obvykle smontované do kompaktního celku, který výrazně zjednodušuje a zlevňuje montáž. [19]

## 2.2.6. Proces stagnace

Hlavními problémy v solárním termickém systému jsou přehřátí a stagnace, které jsou také nejdůležitějšími faktory při určování životnosti systému. Tyto procesy nastávají následkem vysokých teplot za podmínek intenzivního slunečního záření. Teplonosná kapalina je vystavena v průběhu stagnace teplotě více než 180 °C.

K přehřátí solárních tepelných systémů dochází, jestliže sluneční energie pohlcená solárním kolektorem převyšuje schopnost teplonosného média předat tuto energii odpovídajícím způsobem např. akumulací nádobě, což pak vede k ještě vyšším teplotám teplonosného média. Tento jev nastává, když je energetická poptávka nízká. Tato situace může být velmi vážná, pokud je průtok teplonosného média skrze kolektor přerušen kvůli výpadkům elektrického proudu nebo selhání komponent, což má za následek vznik stagnace. [21]

Procesy, které se odehrávají při stagnaci v solární soustavě lze obecně rozdělit do několika fází. Kapalina se vlivem zvýšené teploty nejprve roztahuje (fáze 1), při dosažení bodu varu se začínají objevovat první bubliny, tvoří se sytá pára, která vytlačuje kapalinu z kolektorů (fáze 2). Zbývá kapalina v kolektoru se dále odpařuje a kolektor je vyplňován sytou párou teplonosné kapaliny (fáze 3). Tato fáze přeměny skupenství teplonosné kapaliny se vyznačuje vysokým odvodem tepla z kolektoru do okolí a vlivem postupného pronikání páry i do rozvodů soustavy. Další přehřívání kolektoru vysušuje kolektor a objem páry v soustavě může dokonce klesnout (částečně se stáhnout do kolektoru), přestože příjem energie slunečního záření trvá (fáze 4). Tento stav může být stabilní po dlouhou dobu. Poklesem dopadajícího slunečního záření klesá teplota v kolektoru pod bod varu, teplonosná látka ve formě páry kondenzuje a kapalina opět vyplní kolektor (fáze 5). [22]



Graf 1: Průběh stagnace v soustavě při použití kolektorů s různou vyprazdňovací schopností. [22]

Na průběh stagnace v solární soustavě má zásadní vliv schopnost kolektoru vyprázdnit svůj objem teplotonosné kapaliny při začátku fáze 2. Čím více teplotonosné kapaliny se drží v kolektoru, tím více páry vzniká. Na grafu 1 je porovnán průběh stagnace pro stejnou soustavu a stejné kolektory lišící se pouze různou vyprazdňovací schopností. Hodnota tlaku odpovídá množství produkované páry a tedy potenciálnímu riziku zasažení dalších prvků solární soustavy teplotou varu, která běžně může dosahovat hodnot nad 130 °C. Tlak 3,2 bar na grafu 1 odpovídá množství páry, které vyplní pouze objem kolektorů (nešíří se do soustavy), vyšší tlaky odpovídají stavu, kdy pára proniká do vzdálenějších částí soustavy a zatěžuje prvky jako čerpadlo, výměník, průtokoměr, kalorimetr atd. Tyto prvky pak mohou být zatíženy teplotami přesahujícími výrobcem doporučené hodnoty, a tak může dojít k předčasnému zestárnutí, poškození nebo zničení soustavy. [22]

### **2.3. Nemrznoucí teplotonosné kapaliny**

Pro přenos tepla v solárních soustavách z místa zdroje (kolektorů) do místa spotřeby (zpravidla akumulční zásobník) se využívá různých teplotonosných látek, nejčastěji vzduchu (vzduchové solární soustavy) nebo kapaliny (kapalinové solární soustavy) a velmi vzácně pevných látek (sypaný písek). Pro celoroční využití kapalinových solárních soustav v našich podmínkách je pak nejrozšířenější použití nemrznoucí směsi s ohledem na ochranu soustavy v zimním období před poškozením mrazem.

Teplotonosná kapalina musí splňovat řadu požadavků pro zajištění dlouhodobě bezproblémového provozu solárních soustav. Patří mezi ně nízký bod tuhnutí (nejlépe kolem -25 až -30 °C), dobré tepelně-fyzikální vlastnosti, co nejvíce podobné vodě, dále nehořlavost, ochrana proti korozi, kompatibilita s těsnicími materiály a dlouhodobá stálost vlastností. Teplotonosná kapalina by měla splňovat také ekologické aspekty (být netoxická, biologicky rozložitelná) a v neposlední řadě by měla být cenově dostupná. [23]

#### **2.3.1. Voda**

Voda je netoxická, nehořlavá a levná. Je ideální z hlediska vysoké tepelné kapacity, tepelné vodivosti a nízké viskozity. Nevýhodou je, že má voda nízký bod varu a především vysoký bod tuhnutí, proto se upřednostňuje použití vody pouze v sezónních solárních soustavách s letním provozem. Pokud není pH vody udržováno na neutrální hodnotě, může voda způsobovat korozi. To stejné platí při nevhodné kombinaci faktorů jako jsou obsah kyslíku, teplota, koncentrace dalších rozpuštěných chemických látek či elektrochemický potenciál přítomných kovů. V případě použití vody, která obsahuje značné množství minerálů, může při vyšších teplotách docházet k vylučování minerálních látek, a tím ke tvorbě inkrustů v solárních systémech. [23]

### 2.3.2. Alkoholy

Alkoholy (methanol, ethanol) se spíše než v solárních systémech používají v primárních okruzích tepelných čerpadel s ohledem na nízký bod tuhnutí. Jejich tepelná kapacita je výrazně nižší než u vody (téměř o 40 %) a pro použití jako teplotonosné kapaliny v okruzích solárních soustav je nevýhodný také jejich nízký bod varu (methanol 64 °C, ethanol 78 °C).

Obě dvě látky jsou těkavé, vysoce hořlavé a v případě methanolu je nevýhodou jeho toxicita. Využití ethanolu v solární technice se omezuje pouze na technologii tepelných trubíc, kde zajišťuje přenos tepla s fázovou změnou z absorberu kolektoru do sekundární teplotonosné látky. [23]

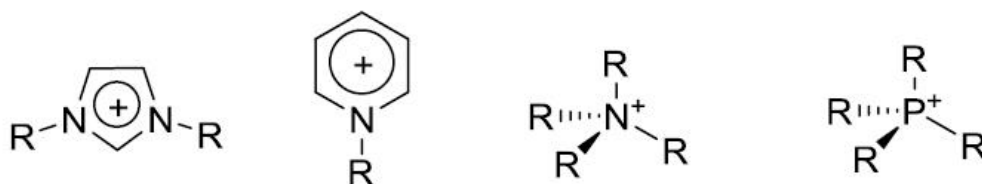
### 2.3.3. Silikonové oleje

Silikonové oleje se vyznačují velmi vysokým bodem varu a velmi nízkým bodem tuhnutí. Mají dlouhou životnost a nezpůsobují korozi. Naopak mají vysokou viskozitou a nízkou tepelnou kapacitou (zhruba o 50 % méně než u vody). Těmito fyzikálními vlastnostmi silikonových olejů se zvyšuje spotřeba energie pro pohon oběhových čerpadel (vyšší průtok, vyšší tlakové ztráty). Silikonové oleje jsou vztlínivé a snadno unikají z uzavřeného okruhu i těmi nejmenšími mikroskopickými netěsnostmi. Používají se pouze pro vysokoteplotní aplikace a kolektory. [23]

### 2.3.4. Iontové kapaliny

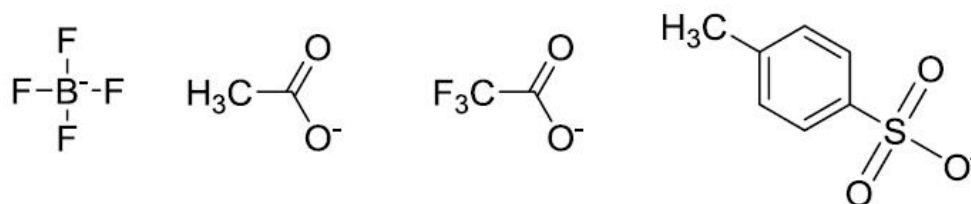
Iontové kapaliny jsou organické soli, které jsou kapalné při teplotě nižší než 100 °C. Na rozdíl od tradičních rozpouštědel, která mohou být popsána jako molekulární kapaliny, se iontové kapaliny skládají pouze z iontů. Výhodou jsou jejich jedinečné vlastnosti. Jsou netěkavé, nehořlavé, netoxické a mají vynikající chemickou a tepelnou stabilitu. Tyto vlastnosti je činí ekologicky atraktivní alternativou oproti organickým rozpouštědlům. Iontové kapaliny mají nízké body tání a zůstávají kapalné v širokém teplotním rozmezí. [24]

Aby bylo docíleno nízkého bodu tání a iontové sloučeniny tak byly kapalné, je nutno docílit určité struktury iontů. Podmínkou je, aby mezi aniontem a kationtem nedocházelo k žádné koordinaci. Tuto podmínku splňují objemné ionty (kationty i anionty), které jsou tak stericky bráněny okolními substituenty. Příkladem takových kationtů jsou sloučeniny obsahující kvartérní dusík nebo fosfor (amoniové soli, pyrimidinové soli atp.). [25]



Obr. 6: Důležité typy kationtů ve strukturách iontových kapalin. [25]

Příkladem objemných aniontů může být tetrafluorborát, acetát, trifluoracetát, tosylát a další.



Obr. 7: Některé typy aniontů ve strukturách iontových kapalin. [25]

Iontové kapaliny jsou potenciální teplonosné kapaliny a média uchovávající teplo v solárních energetických systémech. Koncentrátorová solární termická zařízení, jako jsou parabolická zrcadla a solární věže, soustředí sluneční energii na přijímači, který může dosahovat teploty kolem 600 °C. Toto teplo pak může generovat elektřinu pomocí páry nebo pomocí Stirlingova motoru. Pro uchovávání tepla při zatažené obloze nebo pro umožnění výroby přes noc, může být energie akumulována zahřátím určitého média. Tímto médiem byly dusičnanové soli a to již od roku 1980. Jejich nevýhodou však je, že tuhnou při teplotě 220 °C, a proto vyžadují další zahřívání. Iontové kapaliny, jako například 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborát, mají příznivější teplotní rozsahy v kapalně fázi (-75 až 459 °C). Mohou tedy být vynikajícími kapalnými akumulátory tepla nebo teplonosnými kapalinami pro standardní solární systémy. [26]

### 2.3.5. Glykoly

Nemrznoucí teplonosné kapaliny na bázi glykolů mohou být dvojího druhu: směs ethan-1,2-diolu (ethylenglykolu) a vody nebo propan-1,2-diolu (propylenglykolu) a vody a to v objemovém ředění 40-50 % glykolu dle potřebné teploty tuhnutí. Ethylenglykol je vysoce toxický a měl by být používán pouze v soustavách, ve kterých je primární okruh oddělen od pitné vody dvěma teplosměnnými plochami. Již delší dobu se používání ethylenglykolu omezuje a dává se přednost směsi netoxického propylenglykolu a vody s přídavkem inhibitorů koroze. Korozivita čisté směsi propylenglykol - voda je značně vyšší než u čisté vody nebo čistého glykolu. Korozivita je nepřímo úměrná koncentraci glykolu. Solární soustavy obsahují různé materiály (měď, bronz, ocel, litina), ale v současné době není k dispozici univerzální inhibitor koroze a tak se tento problém řeší kombinací několika různých (organických i anorganických) inhibitorů s ochranným potenciálem pro specifický kov. [23]

Nemrznoucí směsi propylenglykolu a vody mají sklon ke stárnutí vlivem vysokých teplot při stagnačních podmínkách v kolektorech. [23] Díky nadměrnému tepelnému zatížení přitom dochází k poklesu pH, vzniku kyselin v důsledku oxidačních reakcí, vylučování pevných látek, zvýšení korozivity teplonosné kapaliny a hrudkovatění kapaliny. Pokles pH kapaliny se projevuje i změnou barvy. U glykolů také dochází k jejich postupné polymeraci, zvýšení jejich hustoty a viskozity. Hrozí rovněž usazování kalů a tím „ucpání“ systému. [27]

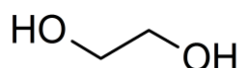
Glykolové směsi se oproti vodě vyznačují zhruba o 25 % nižší tepelnou kapacitou a vyšší viskozitou (při 20 °C až 6x vyšší než u vody) s výraznou teplotní závislostí (při 80 °C pouze cca 2x vyšší než u vody). [23]

Tab. 2: Přehled některých používaných glykolových směsí. [23]

Teplonosná kapalina	Složení	Výrobce	t <sub>f</sub> [°C]
Solaren EKO	propan-1,2-diol s inhibitory	Velvana, a.s.	-31
Kolekton P Super	propan-1,2-diol s inhibitory	Agrimex, s.r.o., Třebíč	-30
Tyfocor L	propan-1,2-diol s inhibitory	Tyforop Chemie GmbH	-50
Tyfocor LS	propan-1,2-diol s inhibitory	Tyforop Chemie GmbH	-28
Antifrogen N	ethan-1,2-diol s inhibitory	Gerling, Holz & CO Handels, GmbH	-70
Antifrogen SOL	propan-1,2-diol s inhibitory	Gerling, Holz & CO Handels, GmbH	-34

#### 2.3.5.1. Ethan-1,2-diol

Ethan-1,2-diol (ethylenglykol, monoethylenglykol, EG) je čirá, bezbarvá, nasládlá kapalina bez zápachu, dobře mísitelná s polárními rozpouštědly jako je například voda, alkoholy nebo aceton. V nepolárních rozpouštědlech se téměř nerozpouští. Pokud je ethan-1,2-diol zchlazován až k teplotě tuhnutí, která je -13 °C, stává se vysoce viskózním a nakonec ztuhne za vzniku látky podobné sklu. [28]

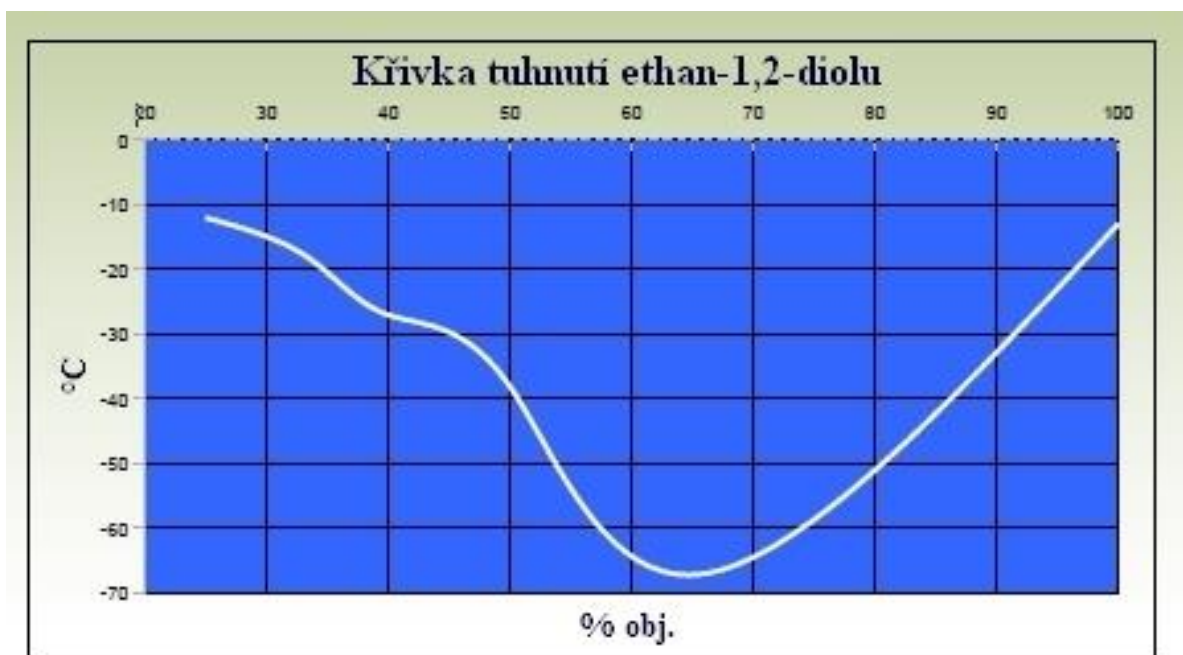


Obr. 8: Strukturní vzorec ethan-1,2-diolu.

Ethan-1,2-diol je toxická látka. Akutní expozice u člověka, požitím většího množství, vyvolává tři druhy účinků na organismus: účinek na centrální nervový systém, následovaný kardiopulmonálními účinky a později akutní selhání ledvin. Jediné zaznamenané účinky, v jedné studii u jedinců, vystavených nízké inhalační úrovni ethylenglykolu, byly podráždění hrtanu a horních cest dýchacích. Krysy a myši, dlouhodobě vystavené ethylenglykolu ve stravě, vykazovaly známky poškození ledvin a jater. Několik studií u hlodavců vystavených ethylenglykolu orálně nebo inhalačně zjistilo, že ethylenglykol může být teratogenní. Agentura US EPA neklasifikovala ethylenglykol jako karcinogenní. [29]

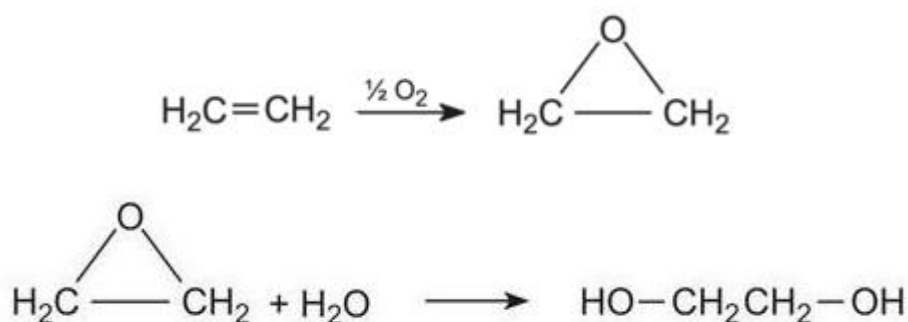
Ethan-1,2-diol se používá k výrobě polyesterových vláken, pryskyřic a fólií, i když je pravděpodobně známější jako chladivo v automobilech. Ve směsi s vodou snižuje její bod tuhnutí, a tak se využívá také jako nemrznoucí přísada. [30]

Podíl ethan-1,2-diolu určuje bod zamrzání směsi. Nemá význam používat koncentrovanější roztoky než 60 % objemových, neboť potom se opět bod tuhnutí zvyšuje. Od cca 33 % obj. nejsou schopny vodné roztoky na bázi ethan-1,2-diolu „trhacího“ účinku, i když jsou podchlazeny pod bod tuhnutí. [2]



Graf 2: Křivka tuhnutí ethan-1,2-diolu v závislosti na koncentraci. [2]

Ethan-1,2-diol se průmyslově vyrábí z ethenu přes meziprodukt epoxyethan:



Obr. 9: Schéma průmyslové výroby ethan-1,2-diolu. [30]

V poslední době byly vyvinuty i jiné možnosti výroby ethan-1,2-diolu. A to například reakce epoxyethanu s oxidem uhličitým. Následný meziprodukt pak reaguje s vodou za vzniku ethan-1,2-diolu a oxidu uhličitého. Tato reakce probíhá s o něco vyšším výtěžkem ethan-1,2-diolu. [30]

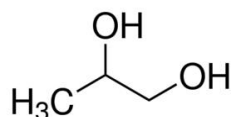


### 2.3.5.2. Propan-1,2-diol

Propan-1,2-diol (propylenglykol, PG) je čirá, bezbarvá, viskózní, hygroskopická kapalina, prakticky bez zápachu a chuti, používaná jako rozpouštědlo a ředidlo ve farmaceutických přípravcích. [31]

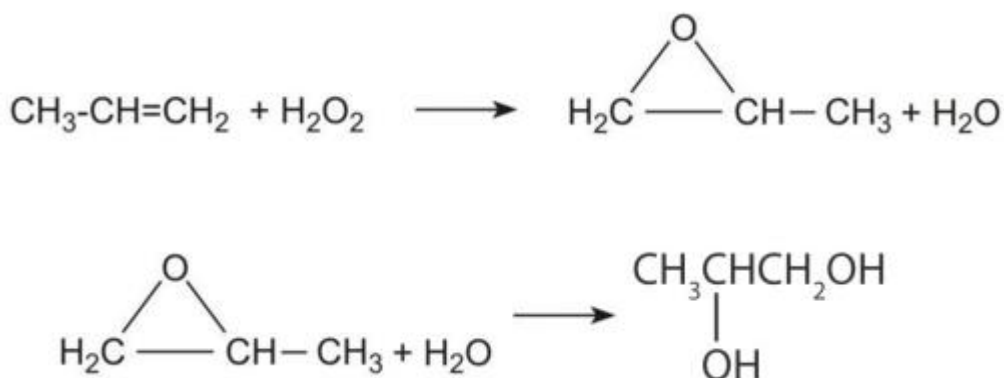
Propan-1,2-diol se používá k výrobě polyesterových sloučenin a jako základ pro odmrazovací roztoky. Propan-1,2-diol je používán v chemickém, potravinářském, tabákovém a farmaceutickém průmyslu. Americká vládní agentura pro kontrolu potravin a léčiv, Food and Drug Administration (FDA), klasifikovala propylenglykol jako přísadu, která je obecně považovaná za bezpečnou pro použití v potravinách i léčivech. [32]

Proto byl propylenglykol schválen jako bezpečné rozpouštědlo různých potravinářských barviv a příchutí i jako přímá přísada do potravin. Propylenglykol se dále používá v kosmetice, v krmivech pro domácí zvířata a také jako stabilizátor vlhkosti tabáku. Běžně se využívá ve farmaceutickém průmyslu jako rozpouštědlo pro léky, jako stabilizátor vitamínů a také je přidáván do léčivých mastí. Dále se používá jako mazivo nebo teplotnosné médium. Takto široké uplatnění propylenglykolu vyplývá z jeho nízké úrovně toxicity. [33]



Obr. 10: Strukturní vzorec propan-1,2-diolu.

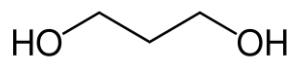
Propan-1,2-diol se průmyslově vyrábí z propenu přes meziprodukt epoxypropan:



Obr. 11: Schéma průmyslové výroby propan-1,2-diolu. [34]

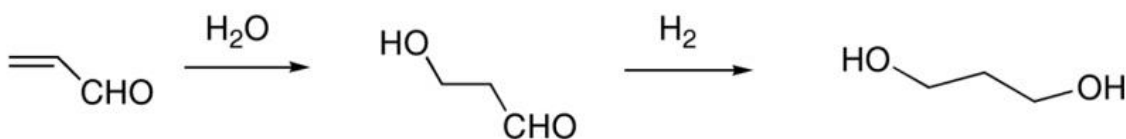
### 2.3.5.3. Propan-1,3-diol

Propan-1,3-diol (propandiol, PDO) je bezbarvá kapalina bez zápachu, dobře mísitelná s vodou. Jeho použití je podobné jako u propan-1,2-diolu. Používá se ve spotřebním zboží, jako jsou výrobky na praní a mytí nádobí nebo přípravky pro osobní péči. Je součástí některých nemrznoucích a rozmrazovacích přípravků, ale také kapalin do elektronických cigaret. [35]



Obr. 12: Strukturní vzorec propan-1,3-diolu.

Jeden způsob průmyslové výroby propan-1,3-diolu vychází z hydratace akroleinu. [36] Tento dvoustupňový proces začíná adicí vody na akrolein za vzniku 3-hydroxypropanalu. Následuje katalytická hydrogenace, při které vzniká propan-1,3-diol. Adice vody na akrolein probíhá za přítomnosti kyselých katalyzátorů. Pokud se použijí zeolity nebo iontoměničové pryskyřice, je selektivita adice jen asi 70 až 80 %. Bylo zjištěno, že použitím molekulového síta na bázi křemičitanohlinitofosforečnanů (SAPO) lze zvýšit selektivitu adice až na 96 %, pokud reakce probíhá ve vodném roztoku při teplotě 60 °C. [37]



Obr. 13: Schéma průmyslové výroby propan-1,3-diolu. [37]

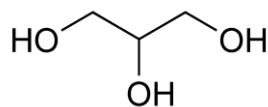
Další alternativou výroby propan-1,3-diolu je hydroformylace ethylenoxidu s následnou hydrogenací vzniklého meziprojektu 3-hydroxypropanalu. Nebo novější a ekologičtější metoda výroby na bázi biofermentace kukuřičného sirupu. [36]

Ačkoliv je propan-1,2-diol i propan-1,3-diol hodnocen jako téměř netoxický, podle jedné studie provedené na dvou stech dobrovolnících bylo zjištěno, že propan-1,3-diol má nízký potenciál dráždit kůži a zvyšovat její citlivost, avšak tento potenciál je nižší než u propan-1,2-diolu. Podle této studie je tento rozdíl způsoben odlišným dipólovým momentem molekul obou sloučenin. [38]

### 2.3.5.4. Propan-1,2,3-triol

Propan-1,2,3-triol (glycerol, glycerin) je čirá, bezbarvá, viskózní kapalina bez zápachu s nasládlou chutí. Díky kombinaci fyzikálních a chemických vlastností je glycerol využíván v mnoha tisících komerčních produktech. [39]

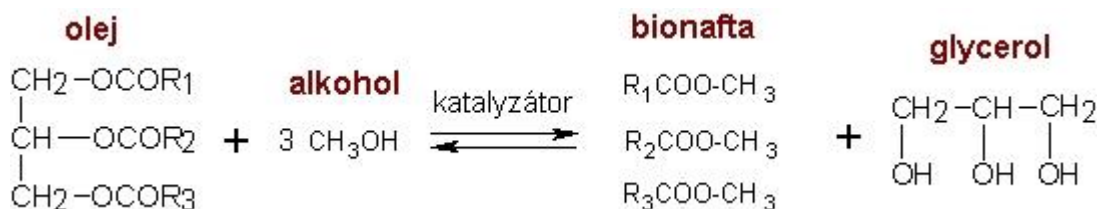
Má více než patnáct set známých konečných využití, včetně aplikací jako pomocná látka v kosmetice, výrobcích pro osobní péči, ve farmaceutických přípravcích a v potravinách.



Obr. 14: Strukturní vzorec propan-1,2,3-triolu.

Kromě toho je glycerol za normálních podmínek skladování velmi stabilní, kompatibilní s mnoha dalšími chemickými látkami, prakticky nedráždivý a není znám žádný jeho negativní dopad na životní prostředí. [39]

Glycerol se dříve z části vyráběl z propylenu, rozvoj výroby methylesterů vyšších mastných kyselin z přírodních triglyceridů rostlinného i živočišného původu však vedl k uzavření téměř všech výrobních závodů vyrábějících glycerol z propylenu. Nyní se glycerol vyrábí jako vedlejší produkt při mnoha procesech zpracování tuků a olejů, z nichž nejvýznamnějšími jsou: saponifikace triglyceridů (výroba mýdel), hydrolýza triglyceridů (výroba mastných kyselin), transesterifikace (výroba bionafty, esterů mastných kyselin). Výroba esterů mastných kyselin získává v dnešní době stále větší význam. Množství glycerolu odpadajícího při výrobě bionafty z řepkového oleje činí kolem 10 až 12 % hm. na vyrobenou bionaftu. Tento glycerol má ovšem nízkou čistotu (obvykle kolem 80 – 88 %) a pro tradiční využití v chemickém průmyslu je nutno jej dále rafinovat na čistotu min. 98 %, častěji až na 99,5 %. [40]



Obr. 15: Schéma současné průmyslové výroby propan-1,2,3-triolu. [41]

Využití glycerolu mimo tradiční oblasti použití spočívá v chemické výrobě, ve které nahrazuje suroviny petrochemického původu, případně může sloužit jako surovina pro výrobu komponentů do paliv. Pro chemickou výrobu je použitelný pouze rafinovaný glycerol, v biochemických technologiích může najít uplatnění i glycerol technický, nerafinovaný.

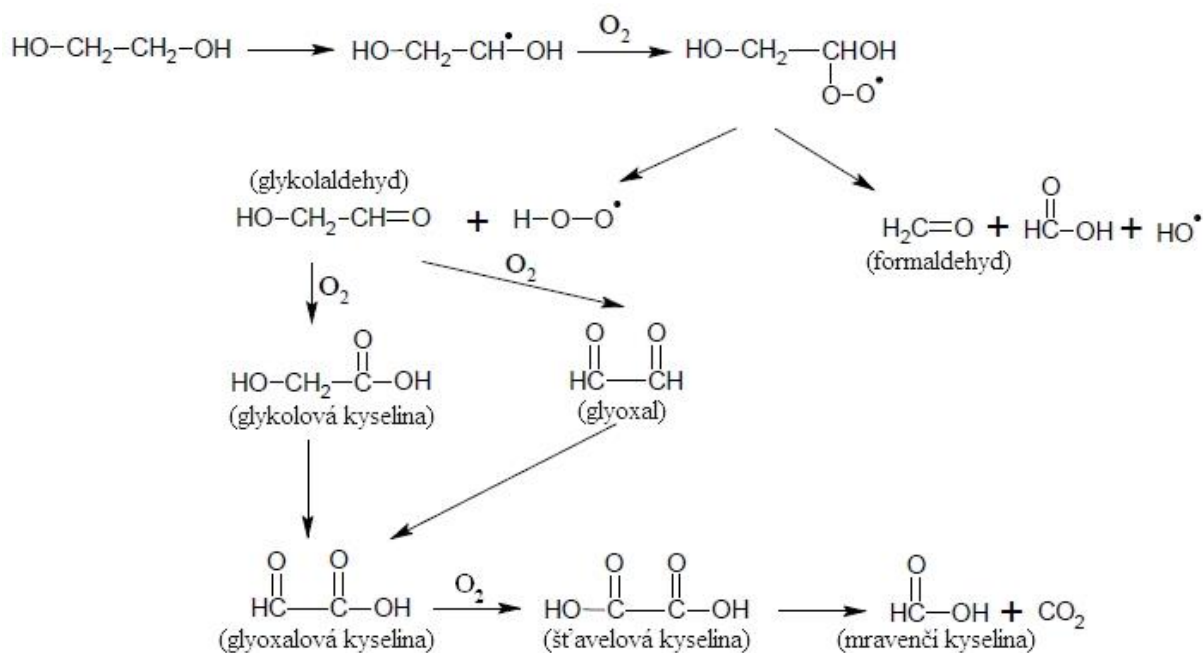
Příkladem je výroba diolů (propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, ethylenglykol). Dioly je možno vyrábět katalytickou hydrogenolýzou (hydrogenační dehydratací) nebo biochemicky, fermentační technologií. Hydrogenolýzou lze s vysokým výtěžkem vyrábět propan-1,2-diol, na některých katalyzátorech lze jako vedlejší produkt vyrábět ethylenglykol. Pro výrobu propan-1,3-diolu není hydrogenolýza dostatečně selektivní a tak propan-1,3-diol vzniká pouze jako minoritní vedlejší produkt. [40]

## 2.4. Degradace nemrznoucích teplotnosných kapalin

Vodné roztoky ethylenglykolu a propylenglykolu se běžně používají jako teplotnosné kapaliny v solárních systémech. Oba glykoly jsou náchylné k termicky oxidačním reakcím, jejichž produkty jsou organické kyseliny. To má za následek snížení pH vodných směsí. Snížení pH teplotnosných kapalin může urychlit korozi kovových komponentů v solárních systémech. Obvykle jsou do glykolových směsí přidávány pufrы k udržení pH na požadované úrovni. Pufrы se však postupně spotřebovávají a v případě, že nejsou do systému doplňovány nebo nedojde k výměně teplotnosné kapaliny, mohou se vyvinout korozivní podmínky. [42]

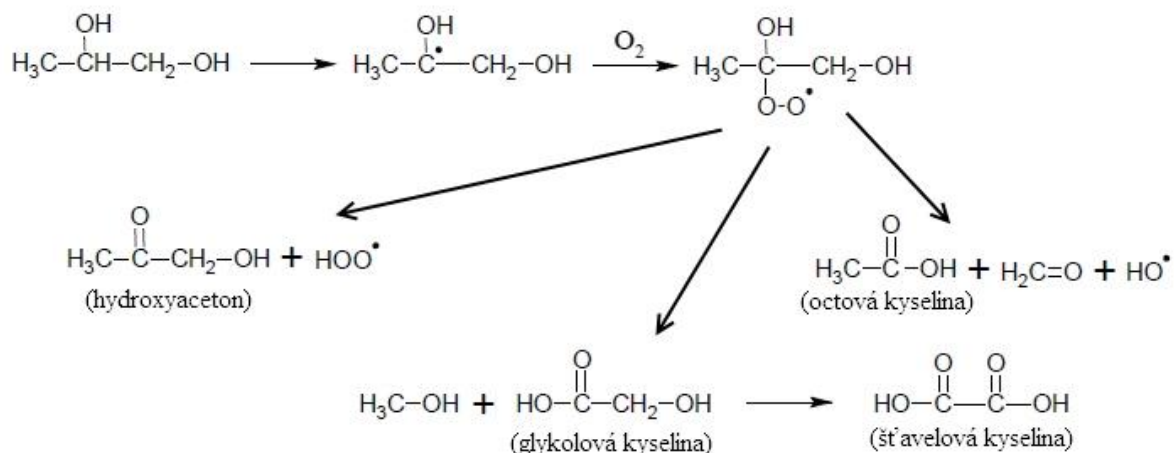
Obě sloučeniny, ethylenglykol i propylenglykol, mohou být podrobeny degradačním termicko oxidačním reakcím s tvorbou nejen organických kyselin, ale i s tvorbou aldehydů, ketonů a dioxolanů a to v závislosti na reakčních podmínkách. Množství produktů rozkladu stoupá se zvyšující se teplotou, časem a za přítomnosti kovových katalyzátorů jako je měď, hliník a železo, což jsou mimochodem běžné materiály obsažené v solárních systémech. V přítomnosti kyslíku se předpokládá, že degradační reakce budou postupovat přes meziprodukt s peroxoradikálem. [43]

The National Bureau of Standards (nyní nazvaný NIST) zpracoval rozsáhlou studii na téma degradace vodného roztoku ethylenglykolu a propylenglykolu. V této studii Rossiter a jeho spolupracovníci identifikovali a kvantifikovali kyselé degradační produkty vytvořené v průběhu termicko oxidační degradace vodného roztoku ethylenglykolu a propylenglykolu, jak v přítomnosti, tak v nepřítomnosti mědi a hliníku. Roztoky analyzovali pomocí iontové chromatografie. [44] Následující schémata reakcí vycházejí z výsledků jejich studie.

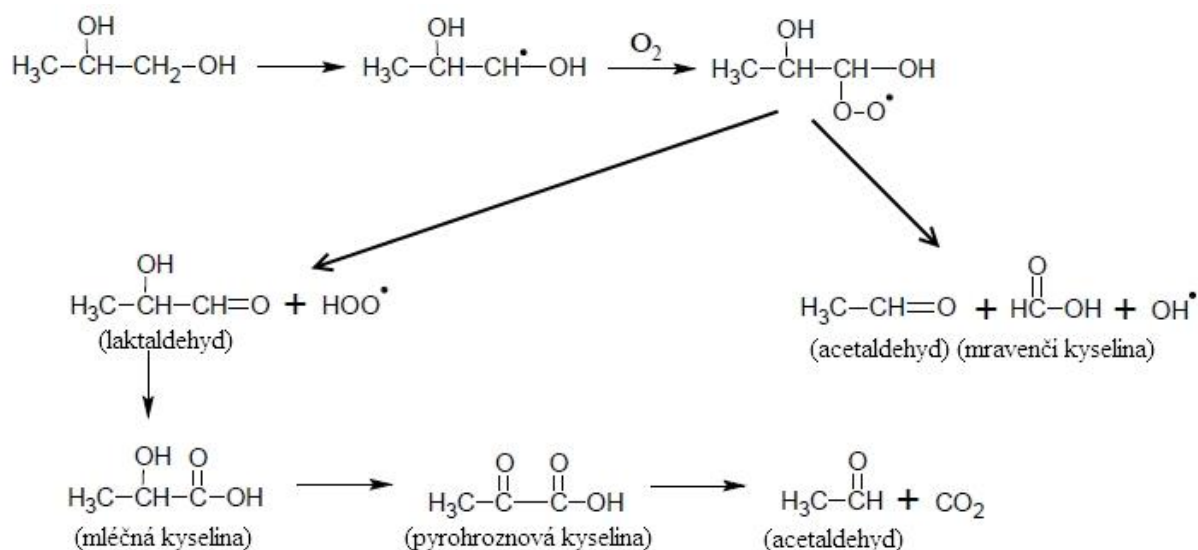


Obr. 16: Schéma mechanismu termicky oxidační degradace ethan-1,2-diolu. [43]

Hlavním degradačním produktem ethylenglykolu byla glykolová kyselina. Méně významný podíl zastávala šťavelová kyselina a mravenčí kyselina. Mnohem větší množství glykolové kyseliny bylo zjištěno v přítomnosti mědi. V přítomnosti hliníku byla degradace kapaliny více závislá na teplotě a současně bylo zjištěno větší množství mravenčí kyseliny. [44]



Obr. 17: Schéma mechanismu termicky oxidační degradace propan-1,2-diolu. [43]



Obr. 18: Schéma alternativního mechanismu termicky oxidační degradace propan-1,2-diolu. [43]

Degradace propylenglykolu probíhala podobným způsobem. Hlavním degradačním produktem byla mléčná kyselina (2-hydroxypropanová kyselina). Méně významný podíl zastávala mravenčí kyselina, octová kyselina a šťavelová kyselina. Přítomnost mědi podstatně zvyšovala rychlost degradace především ve prospěch většího množství mléčné kyseliny. Degradace v přítomnosti hliníku byla mnohem více závislá na teplotě a bylo zjištěno větší množství kyseliny mravenčí. [44]

Reakce v této studii byly prováděny provzdušňováním roztoků při teplotě 75 °C, 86 °C a 101 °C v přítomnosti mědi nebo hliníku nebo v nepřítomnosti žádného kovu. Další reakce byly prováděny bez přítomnosti kovu a bez provzdušňování při stejných teplotách. Na základě výsledků této studie bylo možno dojít k následujícím závěrům: [45]

1. Kyselé degradační produkty vznikaly za všech reakčních podmínek.
2. Degradace byla nejrychlejší v přítomnosti mědi v zahříváných a provzdušňovaných roztocích.
3. Při 75 °C a 86 °C byla degradace provzdušňovaných roztoků glykolů v přítomnosti hliníku srovnatelná s provzdušňovanými roztoky glykolů v nepřítomnosti kovu. Při 101 °C byla degradace podstatně rozsáhlejší v přítomnosti hliníku, ale tento jev byl pozorován až po dvou tisících hodinách degradace.
4. Termální oxidační degradace vodných roztoků glykolů je komplexní proces, produkující různé reakční produkty v roztoku v závislosti na reakčních podmínkách a ještě navíc produkuje precipitáty a oxid uhličitý. Sledování stability roztoku glykolu v provozních podmínkách analýzou degradačních produktů není považováno za proveditelné a to z důvodu složitosti reakce.
5. Neexistuje žádný přímý vztah mezi hodnotami pH degradovaného vodného roztoku glykolu a koncentracemi degradačních produktů organických kyselin. Výsledky studie ukázaly, že roztoky, které podléhaly relativně nízké degradaci, měly hodnoty pH srovnatelné s těmi, které byly ve větší míře degradovány.
6. I když to není neočekávané, vyloučení kyslíku ze systému je účinným prostředkem k potlačení degradace, jelikož se jedná o termický oxidační proces. [45]

Obecně lze říci, že degradace teplotnosných kapalin se projevuje několika objektivními změnami. Zjevné známky degradace kapalin jsou: změna barvy kapaliny - z čiré až nažloutlé na hnědá až černou. Vůně - bez zápachu se mění na sladkou a dokonce až na štiplavý zápach. A v neposlední řadě snížení pH na méně než 7. [46]

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1. Vymezení experimentů a specifikace vzorků

V experimentální části bude posouzeno stárnutí vzorků nemrznoucích teplotnosných kapalin, které byly odebrány z reálných termických solárních systémů. U jednotlivých vzorků budou vyhodnoceny následující fyzikálně-chemické parametry:

- hodnota pH
- hustota
- teplota tuhnutí
- viskozita

##### 3.1.1. Popis vzorků

###### Vzorek č. 1:

Nemrznoucí kapalina: CosmoSol Xenon + Solaren + CS EkoTerm Solar

Druh kolektoru: vakuový trubcový - 40 trubic

Doba provozu: 15 let

Stagnace: historie není doložena (počet hodin stagnace není znám)

###### Vzorek č. 2:

Nemrznoucí kapalina: CosmoSol Xenon

Druh kolektoru: vakuový trubcový - 60 trubic, 1000 litrů akumulční nádoba

Doba provozu: 3 roky

Stagnace: 3 dny stagnace, po vyvření doplněno 11 litry vody a 10 litry CosmoSol Xenon.

###### Vzorek č. 3 - Frenštát pod Radhoštěm:

Nemrznoucí kapalina: CosmoSol Xenon (50 litrů kapaliny)

Druh kolektoru: 9 ks plochých kolektorů TWI, izolace minerální vatou, 1000 l akumulční

nádoba Doba provozu: 3 roky

Stagnace: po vypnutí řízení 3 měsíce stagnace

###### Vzorek č. 4 - Brno Židenice:

Nemrznoucí kapalina: CosmoSol Xenon

Druh kolektoru: 3 ks plochých kolektorů s měděným absorberem, každý o ploše 1,82 m<sup>2</sup>

Doba provozu: 4 roky

Stagnace: jen krátké provozní stagnace

### Vzorek č. 5 - Veverská Bítýška:

Nemrznoucí kapalina: CosmoSol Xenon

Druh kolektoru: vakuový trubicový - 120 trubic

Doba provozu: 4 roky

Stagnace: stagnace eliminovány vytápěním studených místností na severní straně domu

### Vzorek č. 6 - Dolní Dunajovice

Nemrznoucí kapalina: CS EkoTerm Solar

Druh kolektoru: 2 ks plochých celohliníkových kolektorů TWI T4 ALU - každý po 2,66 m<sup>2</sup>

Doba provozu: 1 rok

Stagnace: minimální

## 3.2. Použité přístroje a chemikálie

Tab. 3: Přehled použitých přístrojů a chemikálií.

Druh měření	Chemikálie	Přístroje a pomůcky
Měření pH	destilovaná voda	kádinka o objemu 100 ml
	ethanol	elektrické míchadlo
	standardní pufovací roztoky	přístroj inoLab pH Level2
Měření hustoty	destilovaná voda	pyknometr 25 ml
		analytické váhy
	ethanol	kádinka o objemu 1000 ml
Měření teploty tuhnutí		teploměr
	destilovaná voda	chladicí přístroj Huber TC40E
		elektrický teploměr
	ethanol	izolační nádoba
Měření viskozity		elektrické míchadlo
	destilovaná voda	automatický Ubbelohdeho viskozimetr
	ethanol	chladicí přístroj Huber TC40E
		počítač s měřicím softwarem



### 3.2.1. Izolační nádoba

Pro potřeby měření byla využita termoizolační nádoba. Ta byla zkonstruována ze dvou různě velkých ořezaných polyethylenových kanystrů. Po vložení menšího kanystru do většího vznikl mezi nimi prostor, který byl vyplněn okolo menšího kanystru polystyrenovými pláty o šířce 40 mm. Polystyrenové desky byly vloženy na všechny strany kromě horní. Zbýlý prostor byl vyplněn polyurethanovou pěnou. Poté byl povrch nádoby polepen hliníkovou fólií a horní kryt byl vytvořen slepenými kartónovými vrstvami, které byly opatřeny otvory pro technické zařízení chlazení a regulace teploty. V tabulce 4 jsou uvedena základní technická data nádoby. [47]

Tab. 4: Základní parametry termoizolační nádoby.

Objem	4 dm <sup>3</sup>
Vnější rozměry nádoby	280 × 220 × 255 mm
Vnitřní rozměry nádoby	220 × 145 × 170 mm

### 3.2.2. Automatický Ubbelohdeho viskozimetr

Automatický přístroj pro měření viskozity vychází z použití Ubbelohdeho kapilárního viskozimetru, který je součástí mnoha platných norem pro měření viskozity. Tento přístroj je s těmito normami plně v souladu.

Základním nosným prvkem přístroje je kovový obal, který je vyroben z nerezového plechu o tloušťce 1mm, který zaručuje dostatečnou pevnost a dobrou manipulovatelnost. Uzemněný kovový obal poskytuje dostatečnou elektromagnetickou izolaci před vnějšími vlivy a chrání tak citlivé prvky elektronického systému. Opláštění přístroje je ze spodní i horní strany uzavřeno plastovými deskami. Tyto uzavírací desky jsou vyrobeny z polypropylenu o tloušťce 8 mm a jsou snadno demontovatelné. Polypropylen byl zvolen především z hlediska jeho jednoduché opracovatelnosti a chemické stálosti. Z polypropylenu jsou vyrobeny i další konstrukční prvky, které musely být ručně opracovány.

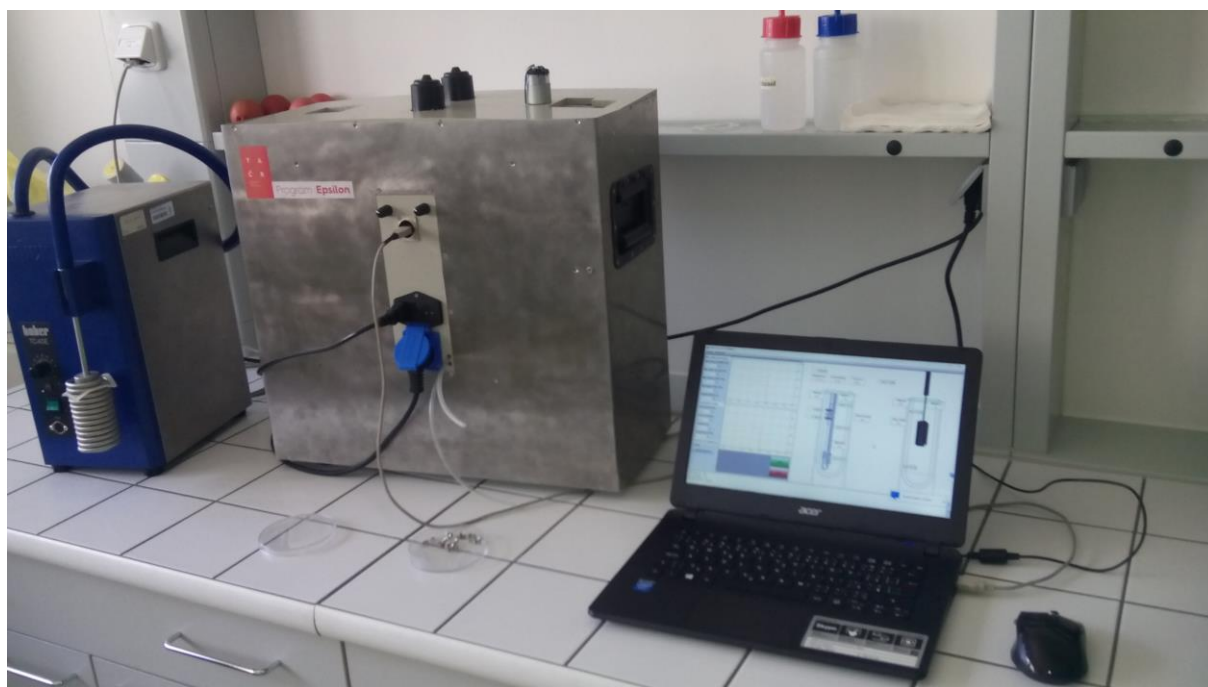
Měření průchodu hladiny v přístroji je řešeno přes měřicí rysky viskozimetru dvojicí fotosenzorů, které reagují na lom světla na hladině i na změnu permitivity prostředí při přechodu vzduch – měřená kapalina. Fotosenzory snímají průchod světelného paprsku z IR-LED zdroje skrz viskozimetr v místě měřících rysek. IR zdroj je vhodný pro všechny kapaliny, které absorbují světlo o této vlnové délce, což splňují všechny kapaliny, které budou zkoumány. Při měření viskozity čirých kapalin, které by neměly dostatečnou odezvu, můžeme do měřené kapaliny přidat barvivo, které zajistí dostatečný kontrast signálu. Při praktických zkouškách však toto nebylo potřeba ani u destilované vody.

Pohyb kapaliny ve viskozimetru je zajištěn pneumatickým tlakovým systémem napojeným na hlavní obslužnou trubici viskozimetru a sadou solenoidových elektroventilů pro řízení směru toku. Pro nejlepší termoizolační vlastnosti byly zvoleny pro lázeň Dewarovy nádoby o objemu 2000 ml s adekvátní výškou pro vložení viskozimetru. Vyšší objem pak také zajistí potřebnou termickou kapacitu, která zvyšuje stabilitu systému. Přístroj pracuje se dvěma nádobami, kde v jedné je temperována kapalina lázně pomocí ponorného chladiče a funguje jako termická studna v případě, když potřebujeme snížit teplotu v měřicí nádobě. Tím se značně sníží čas měření při proměřování teplotního rozsahu, jelikož pro snížení teploty v měřicí nádobě se „pouze“ vymění část kapaliny lázně a temperování je tak výrazně zkráceno o dobu stabilizace teploty.

Stanovení viskozity je důležitým prvkem návrhu každé kapaliny, která je určena pro aktivní čerpání pomocí čerpadel v uzavřených i otevřených systémech. Viskozita určuje základní parametry pro výpočet hydraulických odporů a je naprosto nezbytná pro správné dimenzování hnacího systému teplotonosné kapaliny.

Jelikož solární systémy pracují v několika režimech i během zimních měsíců, je důležité mít proměřeny viskozity zejména při nízkých teplotách, které jsou pro zimní měsíce v našich klimatických podmínkách obvyklé. Standardní měřicí rozsah přístroje je nastaven na  $-40$  až  $70$  °C a vychází z možností lázně, ve které je samotný Ubbelohdeho viskozimetr temperován.

Jako médium pro lázeň byl použit technický ethanol (96 %), který má dostatečně nízký bod tuhnutí ( $-114,4$  °C) a má dostatečně nízkou viskozitu i pro nízkoobjemová čerpadla. Po výměně těsnění můžeme jako médium lázně použít i jiné látky pro úpravu teplotního rozmezí. Měření viskozity pomocí Ubbelohdeho viskozimetru je v literatuře dobře popsáno a je na něm založeno množství norem, které řeší měření a výpočet viskozity pro ropné produkty a látky s vysokou viskozitou, mezi které patří i glykoly a jejich směsi.



*Obr. 19: Automatický Ubbelohdeho viskozimetr.*

### 3.3. Měření pH

**Definice:** Veličinu pH definujeme jako záporný dekadický logaritmus aktivity iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$  v roztoku. Číselná hodnota takto definovaného pH je ovšem ve vodných roztocích velmi blízká (prakticky rovná) zápornému dekadickému logaritmu látkové koncentrace iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Výpočet hodnoty pH pak znázorňují následující rovnice:

$$pH = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+) \quad (1)$$

resp. 
$$pH = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (2)$$

Kde  $a$  je aktivita iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$  a  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  je látková koncentrace oxoniových kationtů.

**Princip:** Potenciometrické stanovení pH je založeno na měření rozdílu potenciálů dvou elektrod ponořených do měřeného roztoku. Jedna z elektrod je referenční, se stálým, dobře reprodukovatelným potenciálem. K ní se vztahuje potenciál druhé, měrné elektrody. Potenciál měrné elektrody je závislý na koncentraci iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

**Postup:** Před začátkem měření byl přístroj nakalibrován pomocí roztoků pufrovací standardů. Do 100 ml kádinky bylo nalito asi 50 ml vzorku a vloženo magnetické míchadlo. Kádinka se vzorkem byla postavena na míchací zařízení a bylo spuštěno míchání. Poté byla do kádinky vložena elektroda pro měření pH. Pro odečet hodnoty pH byla použita funkce AutoRead, která zaznamenala hodnotu pH při ustálení na 30 s. Mezi jednotlivými měřeními byla elektroda pečlivě omyta destilovanou vodou a osušena. Měření pH bylo u každého vzorku opakováno třikrát.

### 3.4. Měření hustoty

**Definice:** Hustota je veličina, která vyjadřuje hmotnost objemové jednotky látky. Je definována jako podíl hmotnosti a objemu dané látky:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3)$$

Kde  $m$  hmotnost látky a  $V$  je její objem. Základní jednotkou hustoty je  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

**Princip:** Pyknometrická metoda měření hustoty kapalin je jednou z nejpřesnějších metod pro měření hustoty. Metoda spočívá v porovnání hmotnosti stejného objemu měřené kapaliny a kapaliny o známé hustotě. Stejný objem je vymezen pyknometrem. Poměr hmotností téhož objemu různých kapalin je stejný jako poměr jejich hustot. Měření musí být realizováno při stejné teplotě obou kapalin. Pro výpočet hustoty měřené pyknometricky použijeme vztah:

$$\rho_{vz} = \frac{m_{pvz} - m_p}{m_{p0} - m_p} \cdot (\rho_0 - \rho_v) + \rho_v \quad (4)$$

$\rho_{vz}$ .....hustota měřeného vzorku v  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$   
 $\rho_0$  .....hustota vody při 20 °C v  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$   
 $\rho_v$ .....hustota vzduchu při 20 °C v  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$   
 $m_{pvz}$ .....hmotnost pyknometru se vzorkem v g  
 $m_p$ .....hmotnost čistého prázdného pyknometru v g  
 $m_{p0}$ .....hmotnost pyknometru s destilovanou vodou v g

Pro výpočet jsou nutné tyto hodnoty:

$\rho_0 = 0,9982 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$   
 $\rho_v = 0,0012 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$   
 $m_p = 8,5732 \text{ g}$   
 $m_{p0} = 18,8976 \text{ g}$

**Postup:** Suchý a čistý pyknometr byl zvážen i se zátkou na analytických vahách. Poté byl pyknometr naplněn do poloviny výšky zabroušeného hrdla destilovanou vodou. Opatrně byla zasunuta zátka a z kapiláry přitom vytekla přebytečná část destilované vody. Hladina kapaliny v uzavřeném pyknometru byla vždy v úrovni horního ústí kapiláry. Dále byl pyknometr temperován ve vodní lázni o teplotě 20 °C po dobu 20 minut. Pyknometr byl opatrně osušen filtračním papírem a zvážen. Při manipulaci byl pyknometr vždy držen za hrdlo, aby se nezahříval tělesným teplem. Posléze byl pyknometr vymyt a vypláchnut ethanolem a vysušen stlačeným vzduchem. Čistý a suchý pyknometr byl naplněn vzorkem. Měření jeho hmotnosti bylo provedeno za stejných podmínek jako u destilované vody. Po každém vážení následovalo důkladné vymytí a vysušení pyknometru. Každý vzorek byl takto zvážen třikrát.

### 3.5. Měření teploty tuhnutí

**Definice:** Bod tuhnutí je definován jako teplota, při které začíná krystalizace bez přechlazení, nebo maximální teplota dosažená při počátečním vzniku krystalů v případě přechlazení.

**Princip:** Při stanovení bodu tuhnutí je vzorek ochlazován v termoizolační dvouplášťové nádobě, například Dewarově, s teploměrem a míchadlem ponořeným do chladicí směsi. Vznik prvních krystalků znamená dosažení teploty tuhnutí. Zaznamenává se teplota a čas. Z těchto hodnot je následně vyhotoven graf, ze kterého je teplota tuhnutí odečtena.

**Postup:** Pro stanovení teploty tuhnutí byla použita izolační nádoba, do které byla vložena uzavíratelná kádinka. Před začátkem měření byla izolační nádoba naplněna čtyřmi litry chladicí kapaliny a poté bylo spuštěno chlazení. Chladicí kapalina v nádobě byla temperována na -35 °C. Do uzavíratelné kádinky bylo nalito 70 ml vzorku a kádinka byla uzavřena víkem se dvěma otvory. Do těchto otvorů bylo zavedeno míchadlo a teploměr. Míchání bylo nastaveno zhruba na 50 ot./min. Po spuštění míchání byla v minutových intervalech zaznamenávána teplota vzorku. Při přiblížení k očekávané teplotě tuhnutí byly časové intervaly odečítání teploty zkráceny na 15 sekund a míchání bylo vypnuto. Teplota byla zaznamenávána do svého ustálení, ale vždy nejméně alespoň 10 minut od dosažení předpokládané teploty tuhnutí. Ze zapsaných teplot a časů byl sestrojen graf závislosti teploty na čase a na základě jeho vyhodnocení byla stanovena teplota tuhnutí. Každý vzorek byl tímto způsobem měřen třikrát.

### 3.6. Měření viskozity

**Definice:** Viskozita je fyzikálním vyjádřením vnitřního tření tekutin. Číselně vyjádřená viskozita pak vyjadřuje míru vnitřního tření tekutin. Čím větší je viskozita, tím větší je tření uvnitř dané tekutiny a ta pak klade větší odpor k síle na ni působící. Jelikož je Ubbelohdeho viskozimetr určen pro měření newtonovských kapalin, bude základní vztah pro určování viskozity těchto látek vycházet z Newtonova zákona viskozity, který stanovuje vztah mezi napětím a rychlostí deformace. Newtonův zákon viskozity popisuje tento vztah jako přímou úměru a s dynamickou viskozitou jako konstantou úměrnosti definujeme tečné napětí v tekutině takto:

$$\tau = \eta \frac{du}{dx} \quad (5)$$

Ve vztahu je pak  $\tau$  jako tečné napětí v tekutině,  $\eta$  je dynamická viskozita,  $u$  je rychlost toku a  $x$  je souřadnice ve směru kolmém na směr proudění. Pro danou teplotu je dynamická viskozita nebo také součinitel vnitřního tření konstantní.

Kinematická viskozita nebo také vazkost je pak určena jako:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (6)$$

Kde  $\nu$  představuje kinematickou viskozitu,  $\eta$  dynamickou a  $\rho$  je hustota kapaliny. Kinematická viskozita je tedy podíl dynamické viskozity a hustoty. Z toho vycházejí i jednotky jednotlivých viskozit (podle SI):

$$[\eta] = \text{Ns m}^{-2} \quad (7)$$

$$[\nu] = \text{m}^2 \text{s}^{-1} \quad (8)$$

Z praktických důvodů jsou však tyto jednotky užívány pouze zřídka a v praxi jsou běžně nahrazovány upravenými hodnotami. U dynamické viskozity se tak nejčastěji setkáme s jednotkami  $mPas$  (milipascal sekunda) nebo také  $cP$  (centipoise).

$$1 \text{ mPas} = 1 \text{ cP} \quad (9)$$

Pro kinematickou viskozitu jsou poté běžnější  $mm^2s^{-1}$  (čtverečný milimetr za sekundu) nebo také  $cSt$  (centistokes) kde:

$$1 \text{ mm}^2s^{-1} = cSt \quad (10)$$

**Princip:** Určení viskozity je postaveno na automatizaci měření prováděném na Ubbelohdeho kapilárním viskozimetru, který funguje na principu měření časové závislosti průtoku zkoumané kapaliny přes kapiláru o známé konstantě.

Rovnice pro výpočet viskozity v pomoci Ubbelohdeho viskozimetru:

$$\nu = Kt - \frac{B}{t} \quad (11)$$

nebo

$$\nu = Kt \quad (12)$$

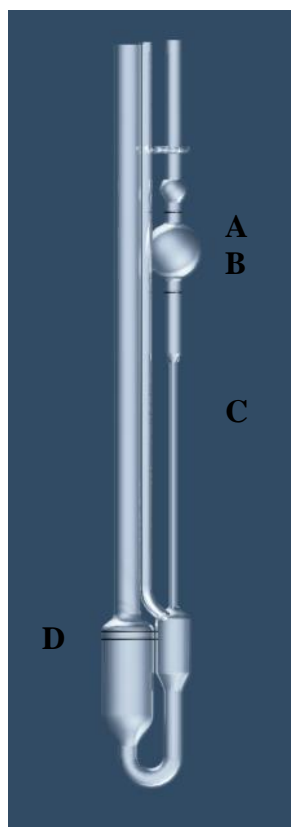
Kde  $K$  je konstanta viskozimetru, která je pro každý viskozimetr unikátní a vychází z výrobní kalibrace,  $t$  je čas průtoku hladiny mezi měrnými ryskami a  $B$  je konstanta pro korekci kinetické energie, která vychází z rozměrů kapiláry viskozimetru. Druhá rovnice je pak určena pro výpočet viskozity pomocí korekční tabulky, která je součástí dokumentace konkrétního Ubbelohdeho viskozimetru.

**Postup:** Měření bylo provedeno tak, že zásobní i měřicí komora automatického Ubbelohdeho viskozimetru byla naplněna ethanolem jako teplotněstabilním médiem. Poté byl do zásobní komory zaveden vývod chladicího přístroje Huber TC40E a bylo zapnuto chlazení. Zásobní komora navíc obsahovala topný drát. Do samotného Ubbelohdeho viskozimetru byl odměřen vzorek nemrznoucí kapaliny tak, aby jeho hladina byla mezi dvěma ryskami spodní baňky (Obr. 20 písmeno D). Poté byl viskozimetr zasunut do měřicí komory přístroje a byl temperován na požadovanou teplotu měření ( $20^\circ C$ ) po dobu 15 minut. Požadované teploty v měřicí komoře bylo dosaženo automatickým přečerpáním teplotněstabilního média ze zásobní komory do měřicí komory při zapnutém míchadle v měřicí komoře. Přečerpávání teplotněstabilního média bylo zastaveno tehdy, když teplotní čidla zaznamenala dosažení požadované teploty.

Po skončení temperace měřené kapaliny byla kapalina pomocí pneumatického tlakového systému přečerpána ze spodní baňky přes kapiláru (C) a přes obě měřicí rysky (A, B). Následně byl přetlak zrušen a byl měřen čas samovolného průtoku hladiny zkoumaného vzorku přes měřicí rysky.

Měření času bylo sepnuto díky fotosenzoru, umístěného na horní měřicí rysce, okamžitě při průchodu kapaliny přes tuto rysku a stejným způsobem vypnuto při přechodu kapaliny přes spodní měřicí rysku, na které byl umístěn druhý fotosenzor.

Takto byl každý vzorek nemrznoucí kapaliny třikrát automaticky proměřen a ze získaných hodnot byla vypočtena průměrná hodnota stejně jako u ostatních fyzikálně-chemických parametrů stanovovaných v této diplomové práci.



*Obr. 20: Schéma Ubbelohdeho viskozimetru.*

Pozn.: Přístroj „Automatický Ubbelohdeho viskozimetr“ je součástí projektu Technologické agentury České republiky a jeho výroba byla touto agenturou financována v rámci programu Epsilon.

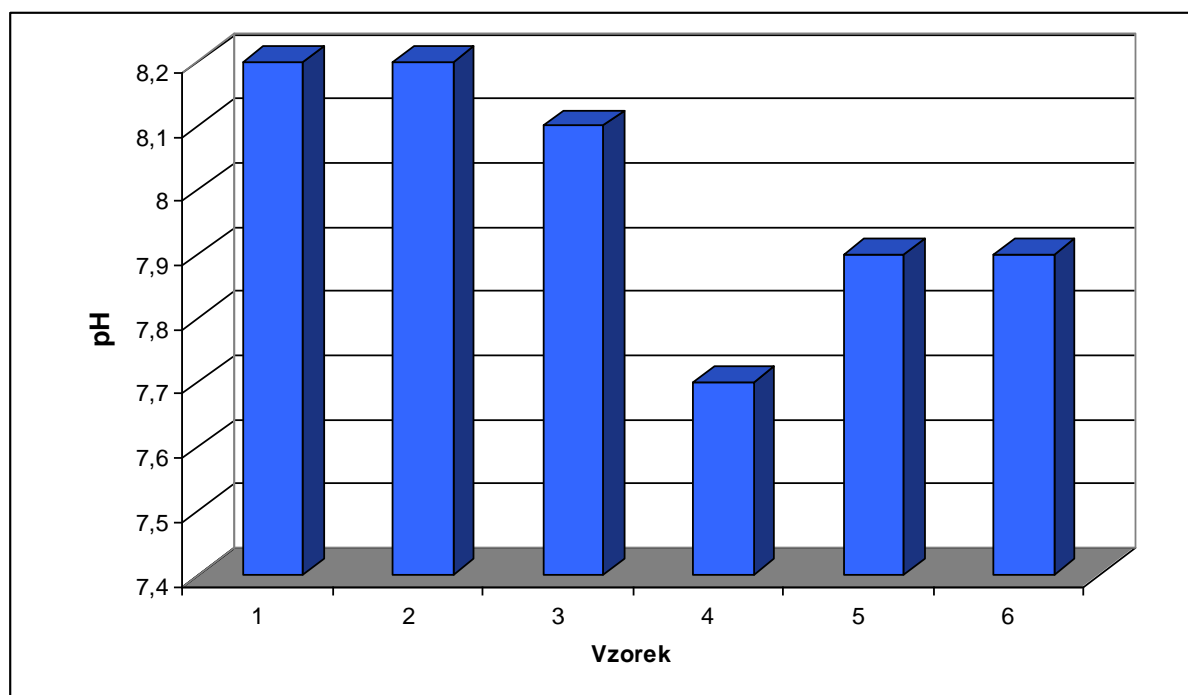
## 4. VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUSE

### 4.1. Hodnoty pH

Tab. 5: Naměřené hodnoty pH při 20 °C.

Vzorek	pH
1	8,2
2	8,2
3	8,1
4	7,7
5	7,9
6	7,9

Z naměřených hodnot pH vyplývá, že všechny zkoumané nemrznoucí teplotnosné kapaliny mají dobře nastavenou pufrací kapacitu díky přidaným stabilizátorům pH. Tyto stabilizátory chrání solární kapalinu před snižováním pH v době, kdy je solární systém ve stagnaci a může tak docházet k degradaci solární kapaliny za vzniku kyselých produktů. Jak je vidět u vzorku číslo 3, kdy byl systém 3 měsíce ve stagnaci, tak se hodnota pH snížila jen nepatrně. U vzorku číslo 4 je viditelný značný pokles hodnoty pH, což mohlo být způsobeno sice krátkými, ale vysokoteplotními provozními stagnacemi. Tyto mohly být spojeny s degradací kapaliny za vzniku většího množství kyselých produktů.



Graf 3: Naměřené hodnoty pH při 20 °C.

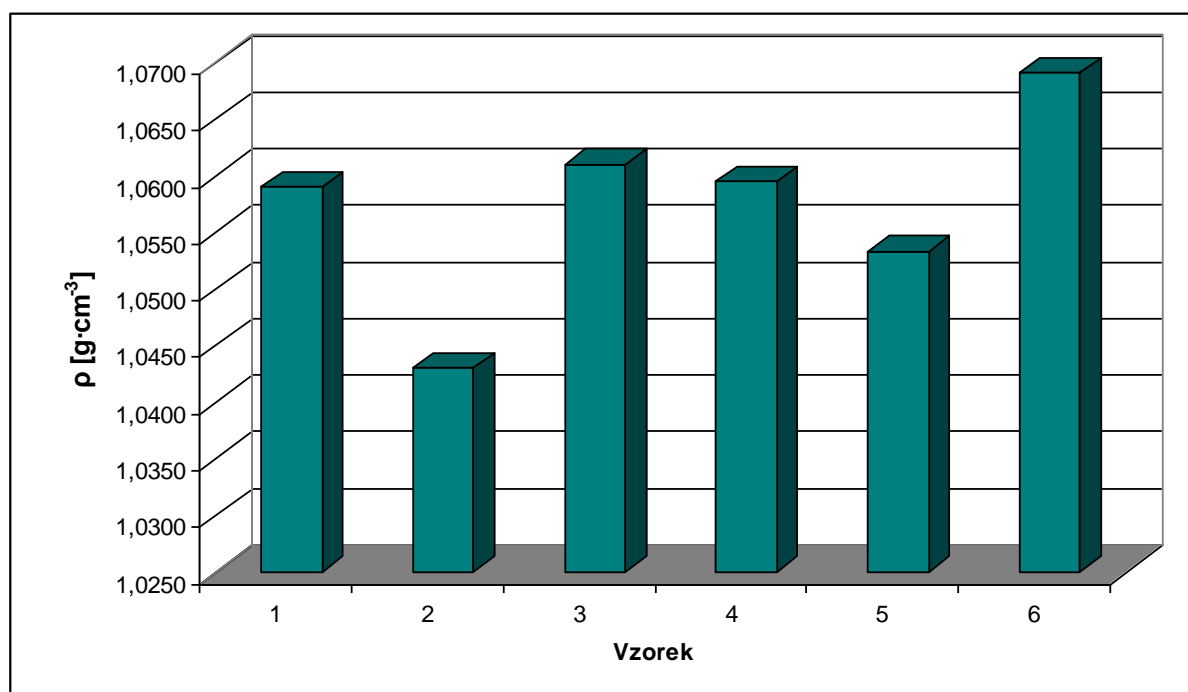


## 4.2. Hustota

Tab. 6: Naměřené hodnoty hustoty při 20 °C.

Vzorek	$\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]
1	1,0590
2	1,0430
3	1,0610
4	1,0595
5	1,0533
6	1,0691

Obecně platí, že se stářím nemrznoucí kapaliny v solárním systému se hustota nepatrně snižuje. Například u vzorku číslo 1 byl solární systém v provozu 15 let, ale pravidelně byl doplňován novými kapalinami, takže jeho hustota je srovnatelná s hustotou vzorků ze systémů, které byly v provozu 3 nebo 4 roky. U vzorku číslo 6, odebraného ze solárního systému, který byl v provozu pouze 1 rok, byla naměřena nejvyšší hustota. Nízká hodnota hustoty u vzorku číslo 2 mohla být způsobena tím, že po dobu tří dnů stagnace, během které došlo ke kompletnímu vyvěření solární kapaliny, která byla nahrazena novou kapalinou, mohly v systému zůstat úsady solí degradačních produktů, které po přidání nové solární kapaliny mohly způsobit pokles hustoty nemrznoucí kapaliny.



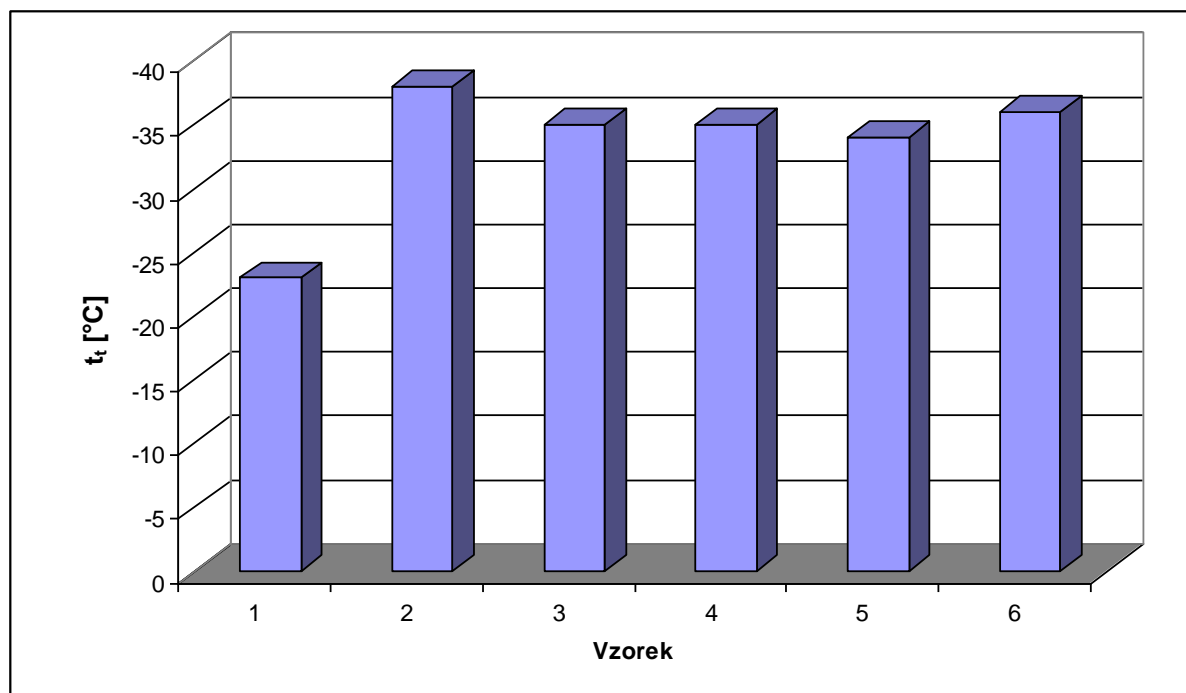
Graf 4: Naměřené hodnoty hustoty při 20 °C.

### 4.3. Teplota tuhnutí

Tab. 7: Naměřené hodnoty teploty tuhnutí.

Vzorek	$t_t$ [°C]
1	-23
2	-38
3	-35
4	-35
5	-34
6	-36

Teplota tuhnutí měřených nemrznoucích teplotnosných kapalin udávaná výrobcí leží v rozmezí od -30 do -32 °C. Konkrétně pro CosmoSol Xenon: -32 °C, pro CS EkoTerm Solar: -30 °C a pro Solaren: -32 °C. Je zajímavé, že téměř u všech vzorků měřených kapalin byly hodnoty teploty tuhnutí značně sníženy oproti hodnotám, které udávají výrobci kapalin. Může to být zapříčiněno tím, že si výrobci nechávají určitou rezervu právě u teploty tuhnutí. Co se týče zvýšené teploty tuhnutí u vzorku číslo 1, lze říci, že je to jediný vzorek obsahující směs tří nemrznoucích teplotnosných kapalin. Jen těžko lze odhadnout jaké interakce mezi těmito kapalinami a jejich různými aditivy, stabilizátory a inhibitory koroze mohly v průběhu času nastat. Tím by se dala vysvětlit takto vysoká hodnota teploty tuhnutí u vzorku číslo 1.



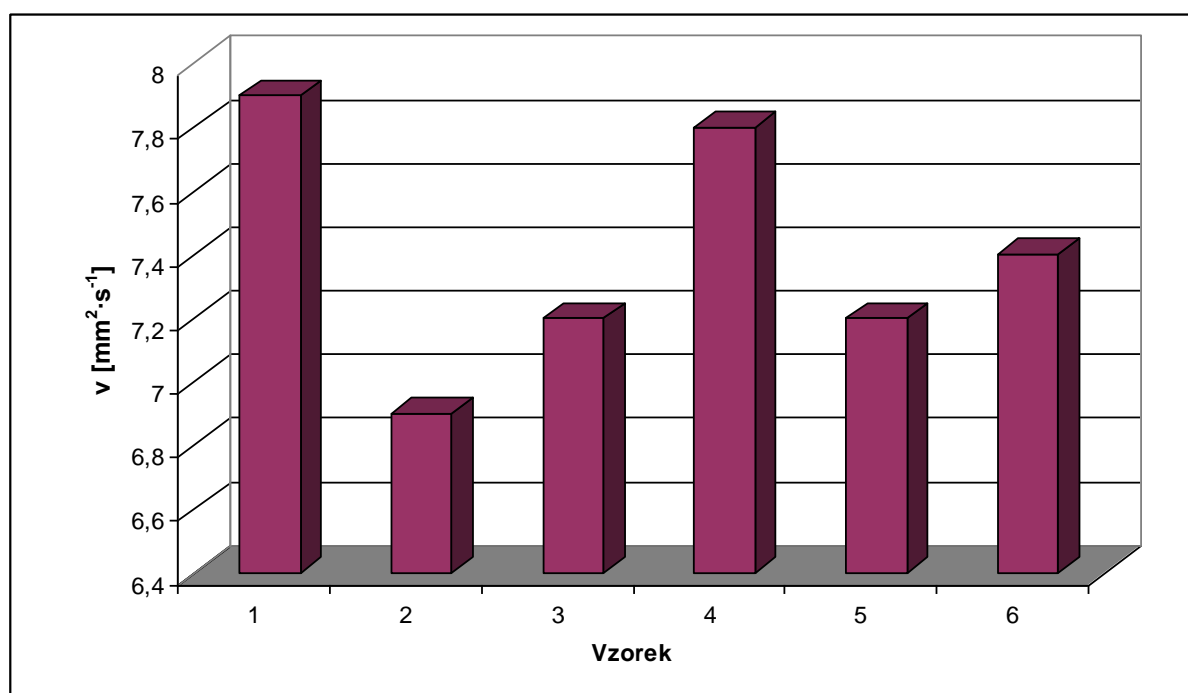
Graf 5: Naměřené hodnoty teploty tuhnutí.

#### 4.4. Viskozita

Tab. 8: Naměřené hodnoty kinematické viskozity při 20 °C.

Vzorek	$\nu$ [mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
1	7,9
2	6,9
3	7,2
4	7,8
5	7,2
6	7,4

Z naměřených hodnot viskozit nelze vyvodit jednoznačný závěr. Naměřené hodnoty nekorespondují s obecným pravidlem, že čím déle je nemrznoucí kapalina v solárním systému, tím vyšší je její viskozita. U vzorku číslo 1 byla naměřena nejvyšší hustota. Sice byl tento solární systém v provozu téměř 15 let, ale byl pravidelně doplňován novými kapalinami. Vzorky 4 a 5 obsahují stejnou nemrznoucí kapalinu, v solárním systému byly stejnou dobu, tedy 4 roky, stagnace krátké, nebo byly úplně eliminovány, a přesto se jejich hodnoty viskozit liší. Dále u vzorku číslo 1, odebraného ze systému, který byl v provozu pouze jeden rok, byla naměřená viskozita téměř shodná s hodnotami pro kapaliny, které byly v systému 3 nebo 4 roky. U vzorku číslo 2, kde po vyvření kapaliny byla doplněna nová kapalina, je hodnota viskozity naopak nejnižší. Vedle toho u vzorku číslo 3, kde nastala stagnace po dobu tří měsíců, je hodnota viskozity stejná se vzorkem číslo 5, kde byly stagnace eliminovány.



Graf 6: Naměřené hodnoty kinematické viskozity při 20 °C.

#### 4.5. Návrh nové teplonosné nemrznoucí kapaliny

Jako vhodný základ budoucího teplonosného média v solárních termických systémech v diplomových pracích Ing. Františka Mikšíka [47] a Ing. Michala Pexy [48] z Fakulty chemické bylo identifikováno použití propan-1,3-diolu. Práce Ing. Františka Mikšíka doporučuje použití propan-1,3-diolu díky výrazně nižším dosahovaným viskozitám oproti směsím obsahujícím propan-1,2-diol. Při nízké viskozitě se šetří energie nutná k cirkulaci kapaliny a prodlužuje se životnost čerpadla. Další výhodou je fakt, že vhodnými inhibitory koroze jsou již běžně používané inhibitory glykolových teplonosných médií.

Stejně jako ostatní glykoly, je propan-1,3-diol rovněž součástí patentovaných směsí některých teplonosných kapalin. Jedná se o perspektivní glykol, který podobně jako jeho polohový izomer propan-1,2-diol není zdraví škodlivý pro člověka ani životní prostředí. Navíc se oproti němu vyrábí i metodou, která je výhradně biologického původu. A to působením mikroorganismů na glycerol, získaný jako odpad při zpracování řepky.

Naměřené hodnoty hustoty PDO ve zmíněných diplomových pracích vykazují podobnou závislost jako u běžně používaného propan-1,2-diolu. Se vzrůstajícím obsahem vody je patrná nelineární závislost, hlavně při nižších teplotách. Podobně jako PG má i PDO anomálii v závislosti hustoty svého roztoku na koncentraci: 100% PDO má hustotu stejnou jako jeho přibližně 80% vodný roztok. U PG je pak tato anomálie ještě výraznější. Toto atypické chování tak znemožňuje u obou glykolů posuzovat jejich koncentraci pomocí hustoměru, což je například v automobilové praxi velice běžný jev. Naštěstí používání roztoků glykolů v solárních systémech v koncentracích nad 70 % není z důvodu nevýhodných teplosměnných vlastností příliš běžné.

Závislosti teploty varu a teploty tuhnutí stanovené pro PDO a jeho vodné roztoky odpovídají tabelovaným hodnotám a proto je zde neuvádím. 100% roztok dosahuje bodu varu při 214 °C. 60% roztok pak tuhne při -43 °C. Teplota vzplanutí byla změřena pouze pro bezvodý PDO a byla stanovena na +143 °C. V koncentraci pod 93 % není PDO hořlavou kapalinou.

Oproti anomálii v závislosti hustoty pro vodné roztoky PDO je chování jeho indexu lomu lineární a koncentrace tohoto glykolu je pomocí refraktometru velmi snadno ověřitelná. Navíc teplota ovlivňuje index lomu PDO velmi málo, takže refraktometr nemusí být vybaven ani teplotní kompenzací pro měření prováděné v provozu při teplotách 5 až 45 °C. Tato vlastnost je značnou servisní výhodou.

Nejvýznamnější hodnotou pro posouzení využití glykolu jako potenciální teplonosné kapaliny je jeho viskozita, tepelná kapacita, vodivost a snášenlivost s inhibičním systémem. Ze závislosti viskozity PDO na koncentraci je zřejmé, že hodnoty jsou velmi podobné hodnotám pro PG. Například viskozita pro 50% roztok při 20 °C se u obou glykolů pohybuje v rozmezí 6,0 - 6,4 mPa·s. Pro teplotu -20 °C jsou dokonce u PDO hodnoty lehce nižší.

Měrná tepelná kapacita EG, PG, PDO a glycerolu se při normální teplotě pohybuje mezi 2,4 - 2,5 kJ·kg<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> oproti hodnotě 4,18 pro samotnou vodu. Nárůst nebo pokles této hodnoty v závislosti na koncentraci je tak u všech glykolů víceméně stejný. 50% směsi mají již jen přibližně o 25 % nižší tepelnou kapacitu než samotná voda a v konečném důsledku se tyto vlastnosti na účinnosti systému projeví pouze nepatrně.

Jelikož vodné roztoky vícesytných alkoholů významně korodují kovové materiály, přidávají se do nich antikoroziční přísady. Podle očekávaného použití, teploty provozu a hlavně konstrukčních materiálů se musí jednotlivé inhibitory vzájemně doplňovat, musí být teplotně stabilní a nesmějí výrazně zatěžovat životní prostředí. Jedná se o velmi složitou oblast, která není vzhledem ke svému rozsahu předmětem výzkumu v této práci. Je však nutné pro nově navrhované formulace vždy ověřit a zaručit, že nebudou mít horší antikoroziční chování oproti stávajícím používaným směsím (tzv. balíčkům) v průmyslu.

Na základě našeho výzkumu, s přihlédnutím k výše uvedeným argumentům a reálné ekonomice výroby, se tedy jeví jako nejvhodnější vícesložkový směsný produkt na bázi propan-1,3-diolu a propan-1,2,3-triolu (v rozmezí 40 – 60 % objemových) a vody.

## 5. ZÁVĚR

Hlavním cílem práce bylo zhodnotit procesy stárnutí v nemrznoucích teplotosných kapalinách, používaných v reálných solárních systémech. Toto zhodnocení bylo provedeno na základě měření fyzikálně-chemických parametrů nemrznoucích teplotosných kapalin.

Měřením hodnot pH bylo zjištěno, že se stářím kapaliny se hodnoty pH snižují. Snižování pH je však minimální díky dobré pufrací kapacitě nemrznoucích kapalin, jelikož jsou do komerčně vyráběných nemrznoucích kapalin přidávány stabilizátory pH. Toto je z hlediska dobrého fungování solárního systému velmi důležité, protože při stárnutí teplotosných nemrznoucích kapalin dochází k jejich postupné degradaci, při které vznikají kyselé degradační produkty. Tyto produkty pak působí korozivně hlavně na kovové prvky solárního systému a mohou tak snižovat životnost celého systému.

Z naměřených hodnot hustoty lze vidět, že při stárnutí kapalin dochází k nepatrnému poklesu hustoty, což dokazuje nejvyšší naměřená hustota u vzorku kapaliny, která byla v systému pouze jeden rok. Ostatní kapaliny, které byly v solárním systému po delší dobu, měly hustotu o něco nižší.

Při měření teploty tuhnutí bylo zjištěno, že téměř všechny vzorky kapalin měly nižší bod tuhnutí, než je deklarován výrobcí těchto kapalin. Výrobci nemrznoucích teplotosných kapalin většinou deklarují tzv. nezámrznou teplotu, která se může od skutečné teploty tuhnutí lišit. Proto předpokládám, že si výrobci těchto kapalin nechávají určitou rezervu právě u tak důležitého parametru jako je teplota tuhnutí.

Naměřené hodnoty viskozity, které jsou hlavními ukazateli stárnutí nemrznoucích kapalin, nepřinesly jednoznačné výsledky. Z naměřených dat nebyl patrný žádný trend, ani vzhledem ke stáří kapaliny v solárním systému, ani vzhledem ke stagnacím kapalin v systému. Pro posouzení stárnutí nemrznoucí teplotosné kapaliny podle viskozity by musel být naměřen větší soubor dat a hlavně by bylo nutné získat maximum informací o konkrétním solárním systému a o dobách stagnací a dalších parametrech.

Dalším cílem práce bylo navrhnout novou recepturu teplotosné nemrznoucí kapaliny pro termální solární systémy. Na základě studia fyzikálně-chemických parametrů různých nemrznoucích kapalin a s přihlédnutím k ekonomice výroby se jako návrh nové nemrznoucí teplotosné kapaliny pro solární systémy jeví jako nejvhodnější vícesložkový směsný produkt na bázi propan-1,3-diolu, propan-1,2,3-triolu a vody. Koncentrace směsi propan-1,3-diolu a propan-1,2,3-triolu v rozmezí 40 - 60 % objemových vykazuje nejlepší vlastnosti.

## 6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] LAUKKONEN, JD. Cooling system: The History of Antifreeze. In: *Crankshift: Defining the automotive experience for a digital world* [online]. 2013 [cit. 2016-05-16].  
Dostupné z: <http://www.crankshift.com/history-of-antifreeze>
- [2] JOURA, David. Antifreeze G48, G12+. In: *Carline* [online]. [cit. 2016-02-03].  
Dostupné z: [http://www.carline.cz/create\\_file.php?id=17](http://www.carline.cz/create_file.php?id=17)
- [3] LAUKKONEN, JD. Cooling system: What is Antifreeze? In: *Crankshift: Defining the automotive experience for a digital world* [online]. 2013 [cit. 2016-05-16].  
Dostupné z: <http://www.crankshift.com/antifreeze>
- [4] PEKÁREK, Stanislav. *Technologie oprav 1: Chlazení motorů, údržba, opravy chladících soustav* [online]. Střední škola technická a zemědělská, NOVÝ JIČÍN, 2015 [cit. 2016-05-18]. ISBN 978-80-88058-23-6.  
Dostupné z: [http://tznj.cz/uploads/ucebnice\\_top1/files/14.html](http://tznj.cz/uploads/ucebnice_top1/files/14.html)
- [5] LEE, Lexa W. What Is the Difference in Antifreeze for Deisel Engines & Gas Engines? In: *eHow* [online]. [cit. 2016-05-18].  
Dostupné z: [http://www.ehow.com/facts\\_6863126\\_difference-deisel-engines](http://www.ehow.com/facts_6863126_difference-deisel-engines)
- [6] SKOLIL, Jan. Nemrznoucí chladící kapaliny. In: *Tribotechnika* [online]. TechPark [cit. 2016-05-19].  
Dostupné z: <http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-52013/nemrznouci-chladici>
- [7] Chladící kapalina. In: *Cinol: Autokosmetika, autochemie a oleje* [online]. [cit. 2016-05-19].  
Dostupné z: [http://www.cinol.cz/userfiles/file/Informace\\_rady\\_tipy/Chladici\\_kapaliny](http://www.cinol.cz/userfiles/file/Informace_rady_tipy/Chladici_kapaliny)
- [8] The Future of Coolant. In: *Recochem Inc.: Coolant Experts* [online]. [cit. 2016-05-20].  
Dostupné z: [http://www.coolantexperts.com/coolant\\_overview/the\\_future\\_of\\_coolant](http://www.coolantexperts.com/coolant_overview/the_future_of_coolant)
- [9] Princip solárního systému. In: *Plynoservis* [online]. [cit. 2016-05-23].  
Dostupné z: <http://www.plynoservis.cz/typography-mainmenu-26/princip-solarniho>
- [10] Solární systém pro ohřev vody, přitápění a ohřev bazénu. In: *Solární systémy* [online]. [cit. 2016-05-23].  
Dostupné z: <http://www.solarni-system.eu/ohrev-vody-pritapeni-a-ohrev-bazenu>

- [11] Termické solární kolektory (panely). In: *Informační portál o solární energii a jejím využití* [online]. [cit. 2016-03-12].  
Dostupné z: <http://www.solarni-energie.info/termicke-solarni-panely-kolektory.php>
- [12] Energie slunce – Sluneční teplo, ohřev vody a vzduchu. In: *EkoWATT: Centrum pro obnovitelné zdroje a úspory energie* [online]. 2007 [cit. 2016-03-12].  
Dostupné z: <http://www.ekowatt.cz/cz/informace/obnovitelne>
- [13] ŠOUREK, Bořivoj. Přímé využití sluneční energie - systémy využívající fototermální kapalinové kolektory I. In: *TZB info: Stavebnictví, úspory energií, technická zařízení budov* [online]. 2010 [cit. 2016-03-15].  
Dostupné z: <http://oze.tzb-info.cz/solarni-kolektory>
- [14] Solární kolektory. In: *České vysoké učení technické: Inteligentní budovy* [online]. [cit. 2016-03-21].  
Dostupné z: [http://www.ib.cvut.cz/sites/default/files/Studijni\\_materialy/AZE](http://www.ib.cvut.cz/sites/default/files/Studijni_materialy/AZE)
- [15] KRAMOLIŠ, Petr. Zásobníky tepla. In: *TZB info: Stavebnictví, úspory energií, technická zařízení budov* [online]. 2004 [cit. 2016-03-21].  
Dostupné z: <http://www.tzb-info.cz/1950-zasobniky-tepla>
- [16] Akumulační nádrže pro ohřev TUV. In: *Akumulační-nádrž.cz* [online]. 2016 [cit. 2016-04-29]. Dostupné z: <http://akumulacni-nadrz.cz/tepla-uzitkova-voda.php>.
- [17] MATUŠKA, Tomáš. Potrubí solárních soustav. In: *TZB info: Stavebnictví, úspory energií, technická zařízení budov* [online]. [cit. 2016-05-31].  
Dostupné z: <http://oze.tzb-info.cz/solarni-kolektory/150-potrubí-solarnich-soustav>
- [18] MATUŠKA, Tomáš. *Solární soustavy pro bytové domy*. 1. vyd. Praha: Grada, 2010. Profi. ISBN 978-80-247-3503-0.
- [19] TOMČIAK, Ján. Komponenty solárneho systému. In: *TZB info: Stavebnictví, úspory energií, technická zařízení budov* [online]. 2004 [cit. 2016-03-23].  
Dostupné z: <http://www.tzb-info.cz/1955-komponenty-solarneho-systemu>
- [20] MATUŠKA, Tomáš. Oběhová čerpadla a hydraulika solárních soustav (I). In: *TZB info: Stavebnictví, úspory energií, technická zařízení budov* [online]. 2005 [cit. 2016-03-23].  
Dostupné z: <http://www.tzb-info.cz/2563-obehova-cerpadla>



- [21] QUILES, Pedro V., Francisco J. AGUILAR a Simón ALEDO. Analysis of the Overheating and Stagnation Problems of Solar Thermal Installations. *Energy Procedia* [online]. 2014, **48**, 172-180 [cit. 2016-03-24]. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.02.022. ISSN 18766102. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610214002847>
- [22] MATUŠKA, Tomáš. Problematika stagnace u solárních tepelných soustav. In: *TZB info: Stavebnictví, úspory energií, technická zařízení budov* [online]. [cit. 2016-04-24]. Dostupné z: <http://www.tzb-info.cz/3462-problematika-stagnace>
- [23] MATUŠKA, Tomáš. Teplonosné látky pro kapalinové solární soustavy: Prvky solárních soustav (I). In: *TZB info: Stavebnictví, úspory energií, technická zařízení budov* [online]. 2006 [cit. 2016-04-13]. Dostupné z: <http://www.tzb-info.cz/3418-prvky-solarnich-soustav-i>
- [24] YANG, Zhen a Wubin PAN. Ionic liquids: Green solvents for nonaqueous biocatalysis. *Enzyme and Microbial Technology*. 2005, **37**(1), 19-28. [cit. 2016-05-28]. DOI: 10.1016/j.enzmictec.2005.02.014. ISSN 01410229. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141022905000992>
- [25] Iontové kapaliny. In: *EProjekt: Mezipředmětové vztahy v projektové výuce* [online]. 2012 [cit. 2016-05-28]. Dostupné z: [www.eprojekt.gjs.cz/Services/Downloader.ashx?id=17347](http://www.eprojekt.gjs.cz/Services/Downloader.ashx?id=17347)
- [26] WU, Banqiu, Ramana G. REDDY a Robin D. ROGERS. Novel Ionic Liquid Thermal Storage for Solar Thermal Electric Power Systems. *Solar engineering 2001: proceedings of the International Solar Energy Conference : presented at the 2001 International Solar Energy Conference : a part of FORUM 2001 : Solar energy: the power to choose : April 21-25, 2001, Washington, D.C.* [online]. New York, New York: American Society of Mechanical Engineers, c2001, s. 445-452 [cit. 2016-05-29]. ISBN 0791816702. Dostupné z: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.567.369>
- [27] PROVOZNÍ KAPALINY: TEPLONOSNÉ KAPALINY PRO SOLÁRNÍ SYSTÉMY. In: *Ge-Tra* [online]. 2016 [cit. 2016-04-17]. Dostupné z: <http://www.ge-tra.cz/problematiky/provozni-kapaliny>
- [28] PROPERTIES OF ETHYLENE GLYCOL. In: *Sevas Educational Society: Dedicated for the Development of Village Biotechnology* [online]. c2007 [cit. 2016-06-07]. Dostupné z: [http://www.sbioinformatics.com/design\\_thesis/Ethylene\\_Glycol](http://www.sbioinformatics.com/design_thesis/Ethylene_Glycol)

- [29] Ethylene glycol. In: *PubChem: Open chemistry database* [online]. National Center for Biotechnology Information. 2016 [cit. 2016-06-07].  
Dostupné z: [http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethylene\\_glycol#section=Top](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethylene_glycol#section=Top)
- [30] Ethane-1,2-diol (Ethylene glycol). In: *The Essential Chemical Industry: The University of York* [online]. 2013 [cit. 2016-06-07].  
Dostupné z: <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/ethane-12diol.html>
- [31] (R)-Propane-1,2-diol. In: *PubChem: Open chemistry database* [online]. National Center for Biotechnology Information. 2016 [cit. 2016-06-08].  
Dostupné z: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/259994>
- [32] Propylene Glycol. In: *Agency for Toxic Substances and Disease Registry: Toxic Substances Portal* [online]. Atlanta, 2011 [cit. 2016-06-10].  
Dostupné z: <http://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=240>
- [33] NTP-CERHR Expert Panel report on the reproductive and developmental toxicity of propylene glycol. *Reproductive Toxicology*[online]. 2004, **18**(4), 533-579 [cit. 2016-06-10]. DOI: 10.1016/j.reprotox.2004.01.004. ISSN 08906238.  
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0890623804000206>
- [34] Propene (Propylene). In: *The Essential Chemical Industry: The University of York* [online]. 2013 [cit. 2016-06-10].  
Dostupné z: <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/propene.html>
- [35] 1,3-Propanediol. In: *TOXNET: Toxicology data network* [online]. [cit. 2016-06-12].  
Dostupné z: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term>
- [36] 1,3-PROPANEDIOL. In: *PubChem: Open chemistry database* [online]. National Center for Biotechnology Information. 2016 [cit. 2016-06-07].  
Dostupné z: [http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1\\_3-propanediol#section=Top](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_3-propanediol#section=Top)
- [37] KRAUS, George A. Synthetic Methods for the Preparation of 1,3-Propanediol. *CLEAN - Soil, Air, Water* [online]. 2008, **36**(8), 648-651 [cit. 2016-06-12].  
DOI: 10.1002/clen.200800084. ISSN 18630650.  
Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/clen.200800084>
- [38] BELCHER, Leigh A., Carl F. MUSKA a Joseph W. DESALVO. Evaluating 1,3-Propanediol for Potential Skin Effects. *Cosmetics and Toiletries* [online]. 2010, **125**(5), 81-86 [cit. 2016-06-13].  
Dostupné z: [http://duponttateandlyle.com/pdf/CT\\_Skin\\_Sensitization\\_Reprint.pdf](http://duponttateandlyle.com/pdf/CT_Skin_Sensitization_Reprint.pdf)

- [39] PAGLIARO, Mario a Michele. ROSSI. *The future of glycerol: new uses of a versatile raw material*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, c2008. ISBN 08-540-4124-9.
- [40] KOLENA, Jiří a Pavel ŠIMÁČEK. Glycerin – odpad z výroby FAME, nebo cenný meziprodukt? In: *Sborník přednášek APROCHEM 2009, 18. Konference Chemické Technologie, Materiály, Petrochemie, Polymery, Ropa, Legislativa, Prostředí, Bezpečnost, 20. - 22. duben 2009, Milovy, Hotel Devět Skal; Odpadové Forum, 4. ročník Česko-Slovenského Symposia Výsledky Výzkumu a Vývoje pro Odpadové Hospodářství, 22. - 24. duben 2009, Milovy - Sněžné n. M., Hotel Devět Skal: sborník přednášek* [online]. Praha: PCHE - PetroCHemEng, 2009, s. 1367-1374 [cit. 2016-06-14]. ISBN 800202107X.  
Dostupné z: [http://www.petroleum.cz/upload/aprochem2009\\_190.pdf](http://www.petroleum.cz/upload/aprochem2009_190.pdf)
- [41] SKOPAL, František a Martin HÁJEK. Bionafta - náhrada za fosilní naftu. In: *Katedra Fyzikální chemie při Fakultě chemicko-technologické Univerzity Pardubice: Věda a výzkum* [online]. Pardubice [cit. 2016-06-14].  
Dostupné z: [http://kfch.upce.cz/htmls/vedecka\\_cinnost\\_bionafta.htm](http://kfch.upce.cz/htmls/vedecka_cinnost_bionafta.htm)
- [42] CLIFTON, James R., Walter J. ROSSITER a Paul W. BROWN. Degraded aqueous glycol solutions: pH values and the effects of common ions on suppressing pH decreases. *Solar Energy Materials* [online]. 1985, **12**(1), 77-86 [cit. 2016-06-15]. DOI: 10.1016/0165-1633(85)90026-7. ISSN 01651633.  
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0165163385900267>
- [43] LTTF - DOWCAL, DOWTHERM SR-1, DOWTHERM 4000, DOWFROST - Thermal Degradation. In: *Dow Answer Center* [online]. The Dow Chemical Company, 2014 [cit. 2016-06-15].  
Dostupné z: <http://dowac.custhelp.com/app/answers/thermal-degradation>
- [44] LTTF - Thermal Degradation Products of EG and PG. In: *Dow Answer Center: The Dow Chemical Company* [online]. 2014 [cit. 2016-06-15].  
Dostupné z: [http://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a\\_id/5280/related/1/session](http://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/5280/related/1/session)
- [45] ROSSITER, Walter J., McClure GODETTE, Paul W. BROWN a Kevin G. GALUK. An investigation of the degradation of aqueous ethylene glycol and propylene glycol solutions using ion chromatography. *Solar Energy Materials* [online]. 1985, **11**(5-6), 455-467 [cit. 2016-06-16]. DOI: 10.1016/0165-1633(85)90016-4. ISSN 01651633.  
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0165163385900164>

- [46] LTTF - Signs of Glycol Fluid Degradation. In: *Dow Answer Center: The Dow Chemical Company* [online]. 2014 [cit. 2016-06-16].  
Dostupné z: [http://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a\\_id/9425/related/1/session](http://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/9425/related/1/session)
- [47] MIKŠÍK, F. *Nemrznoucí teplotnosné kapaliny pro solární systémy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 66 s. Vedoucí diplomové práce: Ing. Josef Kotlík, CSc.
- [48] PEXA, M. *Změny antikoroziho systému nemrznoucích teplotnosných kapalin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 53 s. Vedoucí diplomové práce: Ing. Josef Kotlík, CSc.

## 7. SEZNAM ZKRATEK

EG	Ethylenglykol, ethan-1,2-diol
FDA	Food and Drug Administration
IR-LED	Infrared Light-Emmitting Diode
NIST	National Institute of Standards and Technology
OAT	Organic acid technology
PDO	Propandiol, propan-1,3-diol
PG	Propylenglykol, propan-1,2-diol
SAPO	Silicoaluminophosphate molecular sieve - molekulové síto na bázi křemičitanohlinitofosforečnanů
TUV	Teplá užitková voda
US EPA	United States Environmental Protection Agency – Agentura pro ochranu životního prostředí v USA – vládní agentura

## **8. SEZNAM PŘÍLOH**

Příloha č. 1: Ploché solární kolektory v Brně-Židenicích.

Příloha č. 2: Vakuové trubicové kolektory ve Veverské Bítýšce.

Příloha č. 3: Otevřený automatický Ubbelohdeho viskozimetr.

Příloha č. 4: Detail automatického Ubbelohdeho viskozimetru.

Příloha č. 5: Skleněný Ubbelohdeho viskozimetr s fotosenzory umístěnými na ryskách.

## 9. PŘÍLOHY

*Příloha č. 1: Ploché solární kolektory v Brně-Židenicích.*



*Příloha č. 2: Vakuové trubicové kolektory ve Veverské Bítýšce.*





*Příloha č. 3: Otevřený automatický Ubbelohdeho viskozimetr.*



*Příloha č. 4: Detail automatického Ubbelohdeho viskozimetru.*





*Příloha č. 5: Skleněný Ubbelohdeho viskozimetr s fotosenzory umístěnými na ryskách.*

